



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO DO PEUAMM COM PEG PARA OBTENÇÃO DE**  
**NANOCOMPÓSITOS COM NANOFIBRAS DE CARBONO**

**JOHNNYS DA SILVA HORTENCIO**

João Pessoa – Paraíba

Abril – 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO DO PEUAMM COM PEG PARA OBTENÇÃO DE**  
**NANOCOMPÓSITOS COM NANOFIBRAS DE CARBONO**

**Johnnys da Silva Hortencio**

**Dissertação apresentada ao programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais, como  
requisito parcial para obtenção do  
título de MESTRE EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucineide Balbino da Silva**

**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana de Carvalho Fim**

**Agência Financiadora: CAPES**

**João Pessoa - PB**

**2019**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

H822m Hortencio, Johnnys da Silva.

Modificação do PEUAMM com PEG para Obtenção de  
Nanocompósitos com Nanofibras de Carbono / Johnnys da  
Silva Hortencio. - João Pessoa, 2019.

85 f. : il.

Orientação: Lucineide da Silva Balbino.

Coorientação: Fabiana de Carvalho Fim.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM). 2.  
Polietilenoglicol (PEG). 3. Nanofibras de Carbono  
(NFC). 4. Nanocompósitos Poliméricos. I. Balbino,  
Lucineide da Silva. II. Fim, Fabiana de Carvalho. III.  
Título.

UFPB/BC

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Nome:** Johnnys da Silva Hortencio

**Título:** Modificação do PEUAMM com PEG para Obtenção de Nanocompósitos com Nanofibras de Carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia de Materiais (PPCEM) da Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Mestre.

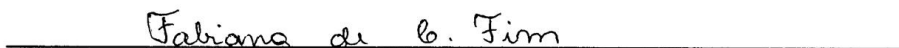
**Aprovado em:** 05/04/2019

### Banca Examinadora



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucineide Balbino da Silva

Orientadora/PPCEM - UFPB

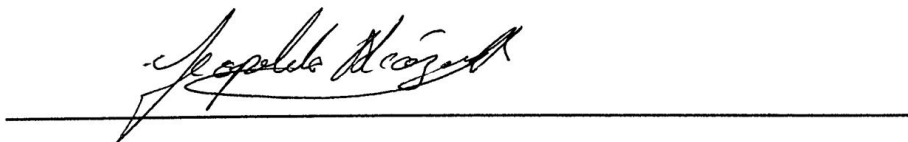


Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Fabiana de Carvalho Fim

Coorientadora/PPCEM - UFPB



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Amélia Severino Ferreira e Santos  
PPCEM - UFPB



Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

PPGEQ – UFPB

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e Ossain, por me conceder saúde e sabedoria para seguir em frente, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia e minha força em todos os momentos. *Adupé!*

Aos meus pais Ana Rosa e Josenilton Hortencio, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim, e não medirem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. Amo vocês com amor eterno!

Aos meus avós, vocês são inspiração, equilíbrio e porto seguro nos momentos de tribulação. Obrigado por ensinar a nossa família os valores mais preciosos de um ser humano, o amor e o respeito ao próximo. Sem vocês nada teria graça. Meu amor por vocês é infinito!

Aos meus amigos, irmãos que eu não tive, e anjos que Deus colocou em meu caminho. Mesmo com a distância, sempre fizeram presentes na minha vida e estarão sempre em meu coração. Obrigado pelo companheirismo, apoio e amizade incondicional. Amo vocês!

As pessoas que foram e são importantes demais na minha vida e são referências. Marcos Cavalcante, como prometido, dedico isso a você também, por que independente de qualquer coisa você acreditou no meu potencial. Giovani, por tudo que vivemos, cada momento cada palavra dita e não dita, por toda nossa história e por ainda está presente nela. Walyson, por ter aparecido no momento que mais precisei, por te me ajudado a sair da tristeza, e por ter partilhado ótimos momentos e por continuar fazendo parte da minha vida, me perdoe por tudo e obrigado.

## AGRADECIMENTOS

Se você está lendo esta página é porque EU CONSEGUI. E não foi fácil chegar até aqui. Do processo seletivo; passando pela aprovação até a conclusão do mestrado, foi um longo caminho percorrido. Nada foi fácil, nem tampouco tranquilo. “A sola do pé conhece toda a sujeira da estrada” (provérbio africano).

Quero agradecer a todos aqueles que sempre confiaram em mim, desde sempre e uma em especial que jamais poderia deixar de citar (Marcos Cavalcante isso é pra você), você é minha melhor referência de ser humano, tento sempre me espelhar em você.

A minha família e aos verdadeiros amigos (João Lucas, Dennes Oliveira, Rubens Omena, Ivaldo Ferro, Jucélia Gomes, Carlos Lacerda, Rafael Vila Nova, Nilton Silva, Alisson Fernandes, Peterson, Arany Fernando, Lays Omena, Miguel Ferreira, Lidiane Valério, Priscila Barbosa, Diogo Costa e Anderson Alves), sempre. Sempre mesmo. Mesmo com distância vocês sempre estiveram presentes e me ajudaram durante o mestrado, com um gesto de carinho ou uma palavra amiga. Em especial a você amigo/pai Alisson Fernandes por tudo que fez por mim, por tudo em que me ajudou e ajuda e por ter uma representatividade muito grande na minha vida, um exemplo de simplicidade e humildade. É muito bom saber que tenho vocês sempre comigo, meus bons e velhos amigos. Amo vocês!

Aos meus pais, por me terem dado educação, valores e por terem me ensinado a andar. Meu pai, que nunca deixou de se esforçar pra me dar uma vida melhor e me proporcionar um bom estudo. Pai, meu amor eterno. A minha mãe, amor incondicional. Mãe, você me gerou e me educou, ensinando-me muita coisa ao longo do meu crescimento, viu como eu aprendi direitinho? A vocês que, muitas vezes renunciaram aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

A todos os meus familiares tias, tios e primos. Não citarei nomes, para não esquecer ninguém. Mas, há aquelas pessoas especiais que diretamente me incentivaram. Aos modelos que procuro me espelhar sempre: aos meus avós paternos Maria dos Anjos (amor da minha vida) e Jonas (*in memoriam*), um exemplo de homem, amor incondicional eterno, e por terem me ensinado a ser nobre, na essência da palavra. Vó Iracema pela garra, perseverança e otimismo contagiante até hoje.

As pessoas importantes que Deus colocou em minha vida durante esses dois anos aqui em João pessoa: Donna Eunice, você foi um anjo na minha vida, obrigado por tudo e pelo computador que me deu. Marina e Elaine por terem me ajudado bastante em momentos difíceis, adoro vocês. A Rudge Souza por ter me dando a oportunidade de conhecer essa pessoa maravilhosa, um menino lindo, mas cheio de qualidades maravilhosas, obrigado por estado sempre comigo, direta ou indiretamente. A família Mosaico Coral por ter me dado a oportunidade de fazer parte e conviver com pessoas maravilhosas, talentosas, simples e humildes, ensaiar, cantar e se apresentar com vocês nesses quase dois anos foi uma das melhores coisas que me aconteceu aqui, muito obrigado por tudo e pela acolhida, sentirei saudades. Quero fazer um agradecimento mais que especial, a uma grande amiga que me acompanhou desde sempre, enquanto estive aqui, Pollyanna Félix, obrigado por ter feito parte da maioria dos momentos, você me ajudou bastante, foi amiga de todas as horas e momentos, não sei o que seria sem sua presença, de coração obrigado a você e a sua mãe Donna Cida pela acolhida, amo vocês também.

Como se já não bastasse, a vida tem dessas surpresas que chocam né, e a melhor delas no momento final foi você Walyson Lima, que personalidade é essa meu filho, que coração é esse, que pessoa maravilhosa. Deus e Ossain tem me agraciado tanto por ter tido você do meu lado nos melhores e piores momentos, você contribuiu tanto na minha vida que você não tem noção. Você é uma pessoa maravilhosa, no qual aprendi muito e que também vou me espelhar em você, cheio de defeitos, mas um coração enorme e cheio de grandes qualidades e bons sentimentos, você é um exemplo de homem. Desculpe-me por tudo, por tudo mesmo. Mas obrigado por tudo, por você ter gostado de mim do jeito que sou, por te me aceitado todos os meus defeitos e por saber elogiar minhas virtudes e obrigado por me ensinar que a cada dia podemos recomeçar e obrigado por me fazer sentir um alguém diferente e por eu saber que sempre contigo poderei contar, Amo Você!

Giovani Luiz, achou que eu iria esquecer de você, jamais. Sinceramente nem sei o que falar de ti, pois já falei tanto, já conversamos tanto. Mas mesmo assim, quero agradecer por você ter feito parte da minha vida nesse último ano, ter estado perto de ti, ter convivido contigo, ter conhecido de perto tua história, me fez perceber que na simplicidade das coisas o que mais queria era está do seu lado, hoje tudo isso que vivemos me tornou uma pessoa mais amadurecida com o passar dos dias, hoje mais ainda. Passamos por tanta coisa, vivemos tantas coisas, que estarão sempre guardadas na memória, no coração e na minha “caixinha de música”. Você esteve comigo nas horas que chorei, sorri e me lamentei e nas horas que de

uma forma ou outra demonstrei total alegria. Obrigado pelo sorriso diário, sem mágoas nem rancores, obrigado de peito aberto e de alma explosiva, porque você fez e faz e sempre fará parte da minha história. Te amo!

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucineide Balbino da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho. Obrigado pela confiança e por me atender com paciência todas às vezes em que bati em sua porta. Agradeço por todos os ensinamentos compartilhados de forma admirável, e por me guiar nos primeiros passos da pós-graduação. Muito obrigado por tudo! A minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fabiana de Carvalho Fim por toda ajuda durante a realização deste trabalho. Sua contribuição foi essencial para a concretização de todas as pesquisas, experimentos e discussões desenvolvidas nesse trabalho. Muito obrigado pela paciência e ensinamentos, no qual vou levar pra vida toda.

Aos professores do programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) pelos ensinamentos que transcendem os limites da universidade e pela convivência agradável. A CAPES pela bolsa concedida, ao LSR pelo uso dos equipamentos, e aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, Breno, Mayson, André, Joelma, Larissa e Isaac.

Aos alunos de iniciação científica, Ana Natalia Almeida e Filipe Petrônio Mendonça Fernandes pela colaboração nas etapas laboratoriais deste trabalho. E aos colegas de turma Raquel Cardoso, Kaline Ferreira e Wiliam César muito obrigado por tudo.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

A Ossain, senhor da cura e dos axés das folhas, que me tomou como filho e até então tem me guiado de forma plena, *Adupé!* Que os obstáculos e entraves sejam afastados dos meus caminhos, que as encruzilhadas da vida sejam livres e abençoadas! *Ewê ô! Ossain!*

Com vocês, queridos, divido a alegria desta experiência.

**“Quando não souberes para onde ir, olha para trás e sabe pelo menos de onde vens”**

**(Provérbio africano).**



## EPÍGRAFE

*Finalmente as pedras que estavam no caminho estão se retirando, para que eu possa passar sem tropeçar, e isso tudo é mais uma prova do meu amor e fé aos meus Orisás, que não me deixaram na mão.*

*Ossain,*

*não faço nada sozinho.*

*Ó senhor das folhas,*

*ó Pai Aròni, não faço nada sozinho.*

*Venha me dar,*

*ó senhor das folhas, venha me dar axé.*

*Ossain, venha me dar axé*

*Não faço nada sozinho.*

*Ossain, não faço nada sozinho.*

*(SÀLÁMÌ, 1991, p.58)*

*Kosi ewé, kosi orixá.*

## RESUMO

A preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos com cargas tem sido um meio de obter materiais que ajudam a melhorar o desempenho dos materiais poliméricos. As nanocargas surgiram com grande potencial para uso em nanocompósitos poliméricos devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e térmicas. Neste trabalho foram preparadas composições de PEUAMM/PEG e nanocompósitos poliméricos com nanofibras de carbono (NFC) por meio de moagem dos pós com a finalidade de avaliar as modificações promovidas pela incorporação do PEG no PEUAMM. Em seguida as composições de PEUAMM/PEG e dos nanocompósitos foram moldados por compressão mediante a aplicação sequencial das pressões de 3, 6 e 9 ton, sendo alternadas a cada 4min em uma temperatura de 160 °C. Além disso, foi investigada a adição de nanofibras de carbono na matriz de PEUAMM/PEG através das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. As moagens foram realizadas em 2 tipos de moinhos (moinho de alta energia e moinho de jarros). O moinho de alta energia foi utilizado para o processamento das misturas de PEUAMM/PEG em concentrações de 4, 8 e 12 % (p/p) de PEG. Para os nanocompósitos foi utilizado o moinho de jarros com concentrações de 0, 5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC por um período de 24 horas. Todas as amostras foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (ATG), Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos de tração. Os resultados encontrados mostraram que houve uma boa distribuição do PEG no PEUAMM, de modo que suas propriedades mecânicas não foram alteradas com a adição de PEG. Por outro lado, as propriedades térmicas das composições de PEUAMM/PEG foram melhoradas em termos do grau de cristalinidade e das temperaturas inicial e máxima de degradação, principalmente as composições misturadas no moinho de jarros. Já com relação aos nanocompósitos o ensaio de DSC mostrou que com o aumento da concentração de NFC na matriz o grau de cristalinidade diminuiu. Na análise de ATG, a adição da NFC melhorou a estabilidade térmica da matriz, e as perdas de massa permaneceram em uma única etapa. Com relação às propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos, as NFCs não foram tão eficientes, causando diminuição das propriedades da mistura PEUAMM/12%PEG/24h, devido à dispersão das nanofibras não ter sido eficiente, como também devido à formação de aglomerados das NFCs na matriz polimérica.

**Palavras-chave:** Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM), Polietilenoglicol (PEG), Nanofibras de Carbono (NFC), Nanocompósitos Poliméricos.

# **MODIFICATION OF UHMWPE WITH PEG FOR OBTAINING NANOCOMPOSITS WITH CARBON NANOFIBERS**

## **ABSTRACT**

The preparation of composites and polymeric nanocomposites with fillers has been a means of obtaining materials that help to improve the performance of the polymeric materials. The nanofiller appeared with great potential for use in nanocomposites polymeric due to their mechanical and thermal properties. In this work, compositions of UHMWPE/PEG and polymer nanocomposites with carbon nanofibers (CNF) were prepared by grinding the powders in order to evaluate the modifications promoted by the incorporation of PEG in the UHMWPE. Then, the UHMWPE/PEG compositions and the nanocomposites were compression molded by the sequential application of pressures of 3, 6 and 9 ton, alternating every 4 minutes at a temperature of 160 ° C. In addition, we investigated the addition of carbon nanofibers in the matrix of UHMWPE/PEG through the mechanical and thermal properties. The mills were made in two sorts of mills (high-energy mill and jar mill). The high-energy mill was used for the processing of the UHMWPE/PEG mixtures with concentrations of 4, 8 and 12% (w/w) PEG. For the nanocomposites, the jar mill was used with concentrations of 0.5, 1.0 and 1.5 % (w/w) NFC for a period of 24 hours. All samples were described by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and tensile mechanics tests. The results showed that there was a good distribution of the PEG in the UHMWPE, so that its mechanical properties were not altered with the addition of PEG. On the other hand, the thermal properties of the UHMWPE/PEG compositions were improved in terms of the degree of crystallinity and the initial and maximum degradation temperatures, especially the blended compositions in the pitcher mill. Regarding the nanocomposites, the DSC test showed that with increasing CNF concentration in the matrix, the degree of crystallinity decreased. In the TGA analysis, the addition of CNF improved the thermal stability of the matrix, and the mass losses remained in a single step. In relation to the mechanical and thermal properties of the nanocomposites, the CNFs were not so efficient, causing a decrease in these properties of the UHMWPE/12%PEG/24h mixture, due to the dispersion of the nanofibers being inefficient, as well as the formation of CNF agglomerates in the polymer matrix.

**Key-words:** Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), Polyethylene Glycol (PEG), Carbon Nanofibers (CNF), Polymer Nanocomposites.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS .....	19
2.2. Objetivos Específicos .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1. Polietileno de Ultra Alta Massa Molar – PEUAMM .....	20
3.2. Polietilenoglicol – PEG .....	23
3.3. Nanoestruturas de Carbono – NCs .....	25
3.3.2. Nanofibras de Carbono – NFC .....	28
3.3.3. Propriedades das NFCs.....	29
3.3.4. Técnicas de Síntese das NFCs .....	30
3.3.4.1. Deposição Química de Vapor - CVD.....	30
3.3.5. Aplicações das NFCs.....	31
4. Nanocompósitos Poliméricos .....	32
4.1. Morfologia dos Nanocompósitos Poliméricos .....	35
4.2. Métodos de Obtenção dos Nanocompósitos Poliméricos .....	37
4.3. Nanocompósitos Poliméricos de PEUAMM/PEG/NFC .....	38
4.4. Moagem dos pós.....	39
5. METODOLOGIA.....	42
5.1. Materiais .....	42
5.2. Métodos .....	43
5.2.1. Obtenção das misturas de PEUAMM/PEG .....	43
5.2.2. Moldagem por compressão.....	44
5.2.3. Obtenção dos Nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC .....	44
5.3. Caracterizações .....	45
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	45
5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC .....	46
5.3.2. Análise Termogravimétrica - ATG.....	47
5.3.3. Ensaio de Tração .....	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1. Obtenção dos compostos de PEUAMM/PEG .....	49
6.1.1. Propriedades Térmicas do PEUAMM/PEG .....	49

6.1.2. Propriedades Morfológicas do PEUAMM/PEG .....	55
6.1.3. Propriedades Mecânicas do PEUAMM/PEG .....	59
6.2. Obtenção dos Nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC.....	61
6.2.1. Propriedades Morfológicas dos Nanocompósitos .....	61
6.2.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24H.....	63
6.2.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24H .....	68
6. CONCLUSÕES .....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.	<b>25</b>
<b>Figura 2.</b> Diagrama esquemático de geração das nanofibras por Deposição Química de Vapor (CVD).	<b>30</b>
<b>Figura 3.</b> Diferentes tipos de estruturas possíveis para uma nanocarga.	<b>34</b>
<b>Figura 4.</b> Morfologia dos nanocompósitos.	<b>36</b>
<b>Figura 5.</b> As quatro fases na moldagem por compressão.	<b>40</b>
<b>Figura 6.</b> Moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISETT P5.	<b>43</b>
<b>Figura 7.</b> Esquema das etapas de Preparação dos Nanocompósitos PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.	<b>45</b>
<b>Figura 8 a.</b> Curvas de cristalização do PEUAMM puro e das composições de PEAUMM/PEG.	<b>49</b>
<b>Figura 8 b.</b> Curvas de fusão do PEUAMM puro e das composições de PEAUMM/PEG.	<b>50</b>
<b>Figura 9.</b> a) Curvas de ATG do PEUAMM puro e dos compostos de PEUAMM/PEG. b) Curvas da DTG do PEUAMM puro e dos compostos de PEUAMM/PEG.	<b>53</b>
<b>Figura 10.</b> a) e b) Imagens de MEV do PEUAMM puro sem nenhum processo de moagem.	<b>56</b>
<b>Figura 11.</b> Imagens de MEV: c) e d) PEUAMM com 4 % de PEG; e) e f) PEUAMM com 8 % de PEG; g) e h) PEUAMM com 12 % de PEG.	<b>57</b>
<b>Figura 12.</b> Imagens de MEV: i) e j) PEUAMM com 12 % de PEG moído com tempo de 24h; k) e l) PEUAMM com 12 % de PEG moído com tempo de 48h.	<b>58</b>
<b>Figura 13 a-b.</b> Imagens de MEV: a) NFC pura; b) PEUAMM/12PEG/0,5NFC/24.	<b>61</b>
<b>Figura 13 c-d.</b> Imagens de MEV: c) PEUAMM/12PEG/1,0NFC/24 e d) PEUAMM/12PEG/1,5NFC/24.	<b>62</b>
<b>Figura 14 a.</b> Curvas de cristalização da composição de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de NFC.	<b>63</b>
<b>Figura 14 b.</b> Curvas de fusão da composição de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de NFC.	<b>64</b>
<b>Figura 15 a.</b> Curvas de ATG do PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.	<b>66</b>
<b>Figura 15 b.</b> Curvas de DTG do PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.	<b>67</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de aplicações de PEUAMM na indústria.	<b>22</b>
<b>Tabela 2.</b> Exemplos de nanomateriais de 0-D a 3-D fabricados por CVD.	<b>27</b>
<b>Tabela 3.</b> Características das nanocargas poliméricas.	<b>33</b>
<b>Tabela 4.</b> Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEUAMM.	<b>42</b>
<b>Tabela 5.</b> Temperatura de Fusão ( $T_m$ ), Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ) e Cristalinidade ( $X_c$ ) do PEUAMM puro e dos compostos de PEUAMM/PEG.	<b>51</b>
<b>Tabela 6.</b> Temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperatura em que a taxa de degradação é máxima ( $T_{máx}$ ) das composições de PEUAMM/PEG e do PEUAMM puro.	<b>54</b>
<b>Tabela 7.</b> Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração do PEUAPM puro e dos compostos.	<b>59</b>
<b>Tabela 8.</b> Temperatura de Fusão ( $T_m$ ), Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ) e Cristalinidade ( $X_c$ ) do composto de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.	<b>64</b>
<b>Tabela 9.</b> Temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e temperatura em que a taxa de degradação é máxima ( $T_{máx}$ ) dos nanocompósitos.	<b>67</b>
<b>Tabela 10.</b> Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração dos nanocompósitos.	<b>68</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

DSC – Calorimetria Exploratório Diferencial

DTG – Derivada da curva de TG

CVD – Deposição Química de Vapor

NTC – Nanotubos de Carbono

DRX – Difractometria de raios-X

DLC – Diamante Nanocristalino

DNC – Carbono Tipo Diamante

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GO – Óxido de Grafeno

GNP - *Nanoplatelets* de carbono

FC – Fibras de Carbono

MAE – Moagem de Alta Energia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

EPÓXI – Resina Epoxídica

PAN – Poliacrilonitrila

PC - Policarbonato

PE – Polietileno

PEUAMM – Polietileno de Ultra Alta Massa Molar

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEG – Polietilenoglicol

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PS – Poliestireno



PP - Polipropileno

PVD – Deposição Física de Vapor

NC – Nanoestruturas de Carbono

NFC – Nanofibras de Carbono

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

ATG – Análise Termogravimétrica

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_m$  – Temperatura de fusão

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_{onset}$  – Temperatura inicial de perda de massa

$T_{máx}$  – Temperatura em que a taxa de degradação é máxima

$X_c$  – Grau de Cristalinidade

$\Delta H_f$  - Calor de fusão da amostra

$\Delta H_F$  - Calor de fusão do polímero completamente cristalino

E – Módulo de Elasticidade

$\sigma$  – Tensão

$\epsilon$ –Deformação

## 1. INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) vem sendo cada vez mais empregado como material de suporte de carga por possuir excelentes propriedades como a alta resistência ao impacto, alta resistência a abrasão e baixíssimo coeficiente de atrito. Este material está em crescente avanço, devido às suas inúmeras aplicações na indústria. E com isso o interesse em melhorar suas propriedades atraiu muitos pesquisadores, descobrindo-se que as mesmas dependiam de vários fatores, incluindo a composição e a morfologia da mistura ou do composto, o peso molecular e sua distribuição. O seu processamento tornou-se muito importante na determinação de suas propriedades, devido ao seu peso molecular extremamente alto e a sua alta viscosidade quando fundido. Atualmente, o PEUAMM vem sendo processado por técnicas alternativas como a moldagem por compressão ou por extrusão seguida por usinagem. Estudos mostram que a processabilidade e as propriedades do PEUAMM são possíveis de serem modificadas por meio da adição de nanocargas, as quais aumentam ainda mais o campo de aplicação deste polímero de engenharia [1-3].

A moagem de alta energia tem se destacado nesse tipo de processamento como uma técnica intermediária de modificação de matéria-prima que tem sido bastante estudada em materiais poliméricos. E foi observado que ela pode atuar na modificação da estrutura física e/ou química de polímeros, auxiliando na formação de blendas e compósitos ou nanocompósitos [1]. Também busca-se estudar por esta técnica a mistura do PEUAMM com o polietilenoglicol (PEG), que é um polímero que possui uma baixa viscosidade, com uma gama variada de massa moleculares, que pode ser usado para melhorar a capacidade de moldagem e alcançar uma melhor miscibilidade com melhores propriedades mecânicas e térmicas [4].

Os nanocompósitos poliméricos são materiais inovadores compostos de constituintes orgânicos e inorgânicos dispersos em uma matriz, na qual são incorporadas unidades com pelo menos uma dimensão na faixa de tamanho abaixo de 100 nm [93,94]. Nas últimas décadas, os nanocompósitos poliméricos têm sido amplamente divulgados em trabalhos científicos. A adição das nanopartículas, mesmo com baixo teor, fornece melhorias substanciais nas propriedades dos polímeros. Estes materiais têm atraído uma considerável atenção na indústria por apresentarem propriedades únicas, resultantes da combinação de seus componentes, como boa flexibilidade e processabilidade da matriz polimérica associada à alta dureza e estabilidade térmica dos materiais inorgânicos [5-7].

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem principalmente de fatores termodinâmicos, como a compatibilidade interfacial entre as fases do polímero e da nanocarga, a correspondência de polaridade entre a superfície de preenchimento e as cadeias poliméricas, etc. Além disso, os desempenhos dos nanocompósitos dependem das características das nanocargas, como a dispersão e a distribuição da nanocarga, área superficial específica, fração volumétrica utilizada, compatibilidade com a matriz, tamanho, forma, técnicas, equipamentos de dispersão, tempo de mistura e de cisalhamento aplicado, etc [5, 9].

As nanofibras de carbono (NFCs) são um tipo de nanocargas gráficas compostas por ligações conjugadas de carbono  $sp^2$ , nas quais os elétrons no orbital  $\pi$  são capazes de se mover livremente através de estruturas ressonantes, o que dá a este material excelente condutividade elétrica, condutividade térmica e resistência. O ressurgimento do interesse das NFCs como reforço surgiu quando Iijima [10] descobriu os nanotubos de carbono em 1991, além da identificação da nanotecnologia como um campo próprio. Desde então, muitas pesquisas sobre a síntese, estrutura e propriedades das NFCs foram realizadas e produziram uma comercialização frutífera do produto. Embora outros métodos de preparação das NFCs tenham sido estudados, apenas o método de deposição química de vapor (CVD) foi utilizado com sucesso comercialmente. A forma e o diâmetro da nanofibra de carbono dependerão da forma e da estrutura química do catalisador [11].

Neste trabalho, as nanofibras de carbono serão usadas como nanocargas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos de PEUAMM modificado com PEG. Isto em função das características das NFCs tais como grande área superficial, alta reatividade de superfície, excelente estabilidade térmica, alta resistência mecânica. Sendo incorporada em matrizes poliméricas diversas resultando em flexibilidade e boa processabilidade dos nanocompósitos poliméricos [12, 13].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de ultra alta massa molar/polietilenoglicol/nanofibras de carbono por meio da fusão através da moldagem por compressão com prévia moagem dos pós.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obter as composições de PEUAMM/PEG caracterizando-as por: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (ATG).
- Avaliar a morfologia superficial da mistura do PEG no PEUAMM por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a sua influência nas propriedades mecânicas de tração.
- Obter nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC com percentuais de NFC de 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) através de moldagem por compressão a quente.
- Verificar a morfologia dos nanocompósitos utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar as propriedades térmicas dos nanocompósitos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (ATG);
- Avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos por ensaio de tração.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Polietileno de Ultra Alta Massa Molar – PEUAMM

O Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM) é um homopolímero semicristalino linear (não ramificado) que pode ser descrito como um composto que apresenta duas fases, cristalina e amorfa. A fase cristalina possui cadeias dobradas em lamelas altamente orientadas, com os cristais ortorrômnicos em estruturas que contém de 10 a 50 nm de espessura e 10 a 50  $\mu\text{m}$  de comprimento. Já dentro da fase amorfa as lamelas são orientadas aleatoriamente, sendo unidas umas às outras por meio de moléculas de ligação [14].

O PEUAMM possui alta densidade linear ( $0,93 - 0,94 \text{ g/cm}^3$ ), é branco e opaco. A sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) varia entre  $-100^\circ\text{C}$  a  $-125^\circ\text{C}$  e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) é por volta de  $135^\circ\text{C}$ , com cristalinidade em torno de 45%. Seu peso molecular é na faixa de  $2 \cdot 10^6$  a  $16 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ , com cadeia molecular que pode conter 200.000 unidades repetidas de etileno. Por possuir um peso molecular extremamente alto, esse polímero apresenta excelentes propriedades mecânicas como resistência ao impacto, resistência à abrasão, baixíssimo coeficiente de atrito, alta resistência química e ao fissuramento sob tensão (*stress cracking*), alta absorção de ruído, bem como as características de processamento especiais. Devido a essas propriedades incomuns e a sua alta viscosidade no estado fundido, há um impedimento no processamento por técnicas convencionais de injeção, sopro ou extrusão [3,15].

As propriedades mecânicas do PEUAMM são determinadas pelo equilíbrio entre regiões cristalinas e amorfas, pelo número de ligações entre as regiões cristalinas (o número de moléculas de ligação que é inversamente proporcional à espessura do cristalito), pelo número de moléculas de ligação dentro das regiões amorfas (representa o grau de emaranhados mecânicos e de ligações cruzadas) e por fim, pela presença ou ausência de orientação dos cristalitos. O módulo de elasticidade é particularmente sensível ao grau de cristalinidade e à orientação do cristalito, o qual aumenta quase linearmente com o aumento da cristalinidade. O aumento do módulo de elasticidade, sem aumentar proporcionalmente a força de escoamento, aumenta a probabilidade de contato plástico no PEUAMM, o que pode aumentar a taxa desgaste [16].

O PEUAMM é um polímero com usos práticos em várias áreas diferentes. Atualmente, a maior parte da sua produção mundial é voltada para aplicações industriais, de mineração, papel e celulose, de alimentos e bebidas, nas indústrias têxtil, química, na

substituição de peças porosas ou em filtros, assim como no ramo esportivo nos núcleos de bolas de golfe, superfícies de fundo de esqui de snowboard, e é ótimo na redução de ruído. Seu consumo vem crescendo devido a essas grandes variedades de uso [3, 15, 17].

Na Tabela 1, são mostrados alguns exemplos em que o PEUAMM é utilizado.

**Tabela 1. Exemplos de aplicações de PEUAMM na indústria.**

Mineração	Revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos.
Indústria Química	Tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas e cecos de corte.
Indústria Alimentícia	Guias para linhas de embalagens, roletes, transportadores e bombas.
Papel e Celulose	Réguas e perfis
Indústria Têxtil	Tacos, guias, mancais e redutores de ruídos.

**Fonte: Fook, 2007.**

O PEUAMM especificado como biomédico pode ser usado no campo de medicina, na substituição da articulação. Considerando seu uso na substituição total da articulação, existem algumas vantagens: a) biocompatibilidade, ou seja, ele pode ser colocado dentro de um paciente sem que o corpo humano reaja apresentando uma ação negativa e b) a sua capacidade de resistir ao desgaste, que é incomparável com qualquer outro polímero. E como desvantagem pode-se dizer que o desgaste pode levar tanto à falha mecânica quanto a falha biológica [3].

O PEUAMM pode ser obtido pelo processo de polimerização empregando catalisadores Ziegler-Natta, que são catalisadores baseados em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquilalumínio como co-catalisador. Além desse processo, ele também pode ser produzido por polimerização em fase gás, em massa ou em solução. Esse processo é similar ao utilizado para o polietileno de alta densidade (PEAD) e pode ser contínuo ou em batelada. No entanto, no final do processo é adicionado estearato de cálcio para evitar a aglomeração dos grânulos da resina, de modo que sua comercialização seja em forma de pó fino [19,20].

No processamento do PEUAMM, não é possível a utilização de métodos convencionais, devido a sua viscosidade bastante elevada em função da alta massa molar, pois este material não flui em temperaturas acima do ponto de fusão. Portanto, no processamento

do PEUAMM é necessário o uso de técnicas especiais como extrusão RAM, como também usando técnica simples como a moldagem por compressão. Através dessas técnicas são fabricadas peças semi-acabadas, como chapas e tarugos, que podem ser usinadas através de técnicas convencionais [21].

A extrusão RAM é um processo que ocorre em batelada, sem cisalhamento, onde o material é comprimido, sinterizado, pistonado em temperatura próxima ao ponto de fusão do PEUAMM, para que ocorra a união dos grânulos por polimerização. Nesse processo deve ocorrer também a sinterização do pó, formando um perfil maciço e contínuo, diferentemente das extrusoras e injetoras convencionais, em que o material é transportado através da rosca. Na moldagem por compressão, a pressão é aplicada ao material, que está situado dentro do molde aquecido, por um determinado período de tempo. O processo ocorre de forma lenta devido à compactação do material polimérico, seguida pela sinterização do pó a altas temperaturas. Além disso, a altura de preenchimento do molde deve ser de 2- 2,5 vezes a espessura da chapa, e o tempo de sinterização, geralmente, são semelhantes aos medidos na extrusão RAM [2,22-24].

O PEUAMM é bastante utilizado no desenvolvimento de compósitos, e seu uso geralmente envolve o uso de um solvente com peso molecular baixo de modo que ocorra redução da sua alta densidade de emaranhamento na formação dos produtos finais. Uma das desvantagens de tais processos é quando se faz uso de alguns produtos oxidantes fortes, como por exemplo, o ácido nítrico, hidrocarbonetos halogenados e alguns solventes aromáticos que quando conseguem atacá-lo são difíceis de remover. Outra maneira efetiva de redução da viscosidade do fundido é a diluição do PEUAMM com PE convencional como, PEAD (polietileno de alta densidade), PEBD (polietileno de baixa densidade) e PELBD (polietileno linear de baixa densidade), que geralmente têm um peso molecular médio menor [25].

Os estudos e publicações realizados até hoje afirmam que a maioria dos tipos de PEUAMM são processados por moldagem por compressão ou por extrusão RAM devido à alta viscosidade do fundido e moldagem por injeção [26-34].

### 3.2. Polietilenoglicol – PEG

O polietilenoglicol (PEG), também conhecido como óxido de polietileno, é um pó branco de fluxo leve ou flocos cremosos e está na classe de polímeros sintéticos, solúveis em água, de cadeia linear e de baixo peso molecular. Sendo obtido a partir da reação de óxido de etileno em presença de um iniciador (etileno glicol, álcool ou água) e também um catalisador. Os produtos obtidos dessa reação são desde líquidos viscosos até materiais sólidos, e sua fórmula molecular é  $-\text{[OH (CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H]}-$  onde  $n$  é o número de unidades repetidas de grupos de óxidos de etileno presentes [35-37].

O PEG está disponível em uma ampla gama de pesos moleculares a temperatura ambiente, que varia de 200-10.000 g/mol. PEGs com peso molecular de 200-600 g/mol são líquidos de cor clara, com peso molecular de 1.000 g/mol são semi-sólidos, com peso molecular de 2.000-20.000 e acima dessa faixa são sólidos semicristalinos. Os pesos moleculares superiores a 20.000 g/mol são classificados como óxidos de polietileno e acima de 100.000 g/mol são resinas sólidas. Um PEG de peso molecular muito baixo tem um número maior de grupos hidroxilas terminais por peso e uma higroscopicidade mais elevada quando comparado com os PEGs de peso molecular mais elevado [38,39].

O PEG é amplamente utilizado na indústria como lubrificante para moldes de borracha, em tintas à base d'água, plastificante em filmes de tinta, revestimento de papel, fibras têxteis, adesivos, como espessantes, como fluidos de lente de contato, como estabilizadores de espuma, como meio de redução de atrito de solução aquosa, polidores, emulsificante aditivo para cosméticos e substâncias aditivas de superfície, como conservante de madeira, na indústria cerâmica e como fase estacionária na cromatografia gasosa. Ele também é utilizado na purificação de proteínas e ácidos nucleicos, purificação de materiais biológicos, devido à formação de sistemas bifásicos poliméricos aquosos e na conjugação de drogas farmacêuticas e tratamento de água [35-38,40-42].

Após o seu uso, ele pode ser descartado no meio aquoso devido à dificuldade de recuperar ou reciclar o polímero. Seu descarte no meio ambiente não é bem conhecido por ele não ser biodegradável e por não se conhecer sua toxicidade e a de possíveis produtos de degradação. E como não é utilizado na indústria de embalagens, o PEG tem recebido menos atenção de que outros polímeros de embalagens altamente poluentes, como polietileno, poliestireno e outros [43].



A estrutura do PEG deve ser considerada de acordo com a formação das moléculas individuais no estado cristalino e de como essas moléculas vão se rearranjar em estruturas micro e macroscópicas. A estrutura das moléculas individuais foi estudada usando um conjunto de técnicas, como a Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e entre outras técnicas. Estas técnicas mostraram que a molécula de PEG no estado cristalino tem uma estrutura helicoidal que contém sete unidades químicas e duas voltas no período característico de 1,93 nm. Na estrutura cristalina dos PEGs há cadeias nas formas estendidas ou dobradas (como lamelas) [37,38].

O PEG tem sido considerado um importante material, eficaz no armazenamento de energia térmica, devido ao seu elevado calor de fusão e que durante esse armazenamento de energia térmica ele não deve ser degradado, pois ele é suscetível ao ataque oxidativo dos radicais livres, já que as altas tensões nas dobras das cadeias da estrutura lamelar diminuem a energia de ativação da abstração de hidrogênio. Essa degradação térmica do PEG resulta em produtos com baixo peso molecular, acarretando a diminuição do seu ponto de fusão e do calor fusão. Com o avanço da degradação térmica, ocorre um aumento na quantidade de produtos com baixo peso molecular e uma diminuição no desempenho do sistema de armazenamento de energia térmica. Estudos relataram que essa degradação oxidativa por radicais livres de PEG leva a formação de muitos produtos oxigenados e que isso ocorre em um PEG com peso molecular médio de 4.000 g/mol [36].

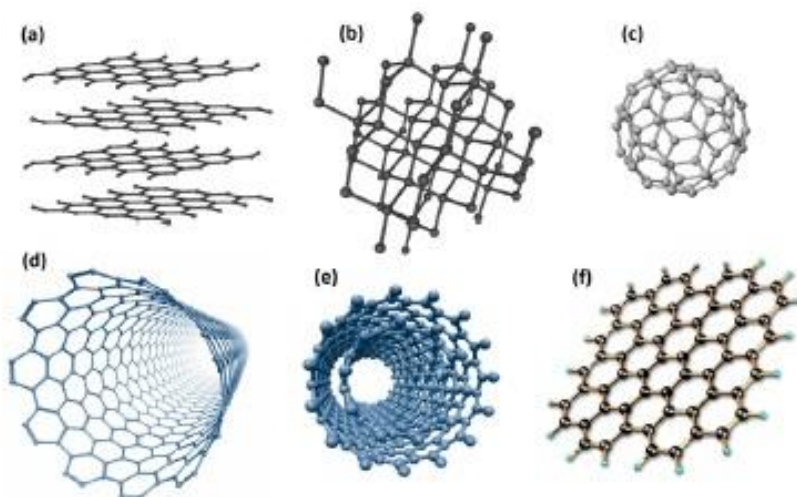
Portanto, é de fundamental importância saber a relação da história térmica das amostras de PEG e da sua estrutura resultante para que seja determinada uma previsão do desempenho do produto. O comportamento de fusão de várias amostras com pesos moleculares diferentes foi estudado através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no qual mostrou que a forma endotérmica é sensível ao tamanho da partícula da amostra e que o calor de fusão e dos pontos de fusão varia com a taxa de varredura. Delahaye et al.(1997), apresentou as curvas endotérmicas obtidas para as amostras de PEG preparadas com uma taxa de resfriamento controlada e demonstrou que a história térmica pode ter um efeito de mudanças no calor e no ponto de fusão, no grau de cristalinidade e na forma cristalina dos PEGs [44].

### 3.3. Nanoestruturas de Carbono – (NCs)

A descoberta das nanoestruturas de carbono impactou e remodelou muitos aspectos da nanotecnologia, impulsionando os desenvolvimentos em física, eletrônica, ótica, mecânica, biologia e medicina desde a década de 1990. Nesse sentido, o carbono apresenta-se como elemento promissor para a nanotecnologia, uma vez que é bastante versátil, possuindo a capacidade de formar diferentes estruturas, principalmente na escala nanométrica [45].

Existem várias formas alotrópicas do carbono conhecidas na natureza. Os alótropos de carbono diferem na forma como os átomos se ligam entre si e se organizam em uma estrutura (como mostrado na Figura 1). À medida que as estruturas dos alótropos variam, elas também possuem diferentes propriedades físicas e químicas. As nanoestruturas de carbono descobertas incluem estruturas 0-D (fulerenos, diamante particulado e negro de fumo), estruturas 1-D (nanotubos ou nanofibras de carbono e *nanorods* de diamante), estruturas 2-D (grafeno, folhas de grafite e *nanoplatelet* de diamante), estruturas 3-D (filmes de diamantes nanocristalino, filmes de carbono nanoestruturados com diamante e *fullerite*) [46-48].

**Figura 1. Representação esquemática de diferentes alótropos do carbono. a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubos de parede única; e) nanotubos de carbono de parede múltiplas; f) grafeno**



**Fonte: Zarbin, 2013.**

Devido as suas propriedades extraordinárias e estado de hibridização de carbono diferenciado (por exemplo, hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ ), muitas nanoestruturas de carbono atraíram cada vez mais a atenção em diferentes campos da engenharia, biologia e medicina. E

dependendo dos graus de hibridização de ligação do carbono em materiais carbonáceos, várias técnicas de fabricação foram desenvolvidas para preparar essas diferentes nanoestruturas. Estas técnicas são introduzidas individualmente para cada categoria de nanoestruturas de carbono [45].

### 3.3.1. Métodos de Obtenção *Bottom-up* e *Top-down*

Os métodos que vem sendo utilizado para obtenção dos nanomateriais, como por exemplo, as nanoestruturas de carbono podem ser classificadas em dois tipos: *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* corresponde ao uso de ferramentas de nanofabricação que são controladas por parâmetros experimentais externos para criar estruturas em nanoescalas com as formas características desejadas, a partir de dimensões maiores e reduzindo-as aos valores requeridos [50].

No processo *top-down*, algumas nanoestruturas podem ser obtidas por esfoliação química como, por exemplo, o grafeno, que é derivado do grafite. A esfoliação química poder ser feita em um procedimento que envolve duas etapas. Na primeira etapa, o incremento do espaçamento entre camadas é feito reduzindo as forças de Van der Waals da camada intermediária e na segunda etapa é realizado um aquecimento rápido para esfoliação da nanoestrutura em uma única camada de espessura menor [51,52].

Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese de materiais menores, ou seja, nanoestruturas de uma faixa de tamanho de alguns nanômetros ou menos e até milhares de nanômetros, e geralmente se refere a auto-organização ou automontagem de componentes atômicos ou moleculares em nanoescala. No processo *bottom-up* as nanoestruturas podem ser sintetizadas por vários métodos como, por exemplo, pirólise, crescimento epitaxial e deposição química de vapor (CVD) [53,54].

A técnica de deposição química de vapor é dividida em duas categorias: Deposição Química de Vapor (CVD) e Deposição Física de Vapor (PVD). Estas duas técnicas são utilizadas para conduzir as pesquisas dos nanomateriais combinatórios e na síntese de vários nanomateriais de carbono [51,55].

A CVD envolve essencialmente o processo de dissociação de moléculas dos reagentes gasosos, que reagem quimicamente para formar várias estruturas quando ativadas

por calor, luz ou descarga de plasma. Os produtos estáveis no estado sólido são formados como resultado das reações químicas [51].

A técnica CVD tem sido amplamente utilizada para o crescimento de diferentes tipos de nanoestruturas de carbono em múltiplas dimensões (de 0-D a 3-D), como os nanotubos de carbono de parede única, de paredes múltiplas, fibras de carbono, grafeno, etc. A Tabela 2, mostra os nanomateriais que podem ser produzidos por técnicas CVD [53].

**Tabela 2. Exemplos de nanomateriais de 0-D a 3-D fabricados por CVD.**

<b>Dimensão</b>	<b>Nanomaterial</b>
<b>0-D</b>	Fulereo ( $C_{60}$ )
	Pontos Quânticos (GaAs, InGaAs, Ge/Si, etc.)
<b>1-D</b>	Nanotubos de carbono (NTC)
	Nanofibras de Carbono (NFC)
	Nanohaste de ZnO
	Nanofios de Si
<b>2-D</b>	Diamante Nanocristalino (DNC)
	Grafeno
	Carbono tipo Diamante (DLC)
	Filme fino de Parylene
<b>3-D</b>	Nanoestruturas de NFC/NTC
	Nanoestruturas de ZnO
	Nanopilares de CTD

**Fonte: Wu, 2010.**

Então, entre os métodos que são utilizados para obter os alótropos de carbono, a CVD ainda é o mais utilizado. A escolha do sistema catalítico metálico, a fonte de carbono e as condições de reação são de suma importância. Isto porque, uma vez que o hidrocarboneto se decompõe tipicamente a altas temperaturas (até 1000 °C), os átomos de carbono se difundem em nanopartículas de metal rearranjando-se em uma rede particular de carbono e finalmente se precipitando na forma das nanoestruturas de carbono [51].

Os métodos *top-down* e *bottom-up* têm suas próprias vantagens e desvantagens, mas ambos podem ser complementares. O método *top-down* tem melhores controles de processo e são fáceis para fabricação industrial de nanomateriais, mas são propensos a introduzir tensão

interna, defeitos superficiais e contaminações nos processos finais. Já o método *bottom-up* permite obter nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e precisão no nível atômico, embora os controles mesoscópicos e macroscópicos do processo sejam difíceis. Portanto a combinação entre ambos os métodos pode separar algumas de suas deficiências e fornecer possibilidades ricas para métodos inovadores de nanofabricação [56].

As nanofibras de carbono (NFCs) que é o objeto de estudo deste trabalho foram produzidas por CVD. Por este motivo, apenas este método será discutido, mais detalhadamente no decorrer dessa revisão.

### 3.3.2. Nanofibras de Carbono – NFC

As nanofibras de carbono (NFCs) foram produzidas a partir de vapor com fontes de hidrocarbonetos entre os anos de 1970 e 1980 no Japão, na União Soviética, nos Estados Unidos e na França. O método de síntese utilizado foi a partir da técnica de deposição química de vapor (CVD) a qual proporciona um preço mais barato quando comparado com as fibras de carbono (FCs) [57].

No início dos anos 80, a *Hyperion* tentou desenvolver nanofibras em nanopartículas de catalisadores dispersos na CVD com gases hidrocarbonetos a altas temperaturas, na qual as fibras resultantes eram relativamente mais compridas e emaranhadas com formato cilíndrico. Em 1991, a *Applied Sciences Inc.*, em associação com a pesquisa da *General Motors*, começou a fazer e comercializar o *Pyrograf I e III* (NFCs processados em 1500 °C e 2900 °C, respectivamente). Estas fibras tem estrutura semelhante a uma fita enrolada em espiral e são fabricadas com diferentes espessuras de deposição de vapor na superfície do carbono [58,59].

As nanofibras de carbono (NFCs) são definidas como nanoestruturas grafíticas, cilíndricas e com camadas de grafite organizadas de várias maneiras, em que os átomos de carbono são agrupados em estruturas filiformes com diâmetro que vai de uma dezena de nanômetros até cerca de 100 nm e comprimentos de 1000 µm, com uma separação entre planos de grafite de 0,335 a 0,342 nm, e podem ser classificadas como: i) NFCs de fita com camadas de grafeno paralelas ao eixo de crescimento da fibra, ii) NFCs espinha de peixe, em que as camadas de grafeno são empilhadas obliquamente em relação ao eixo das fibras, iii) NFCs empilhados com cones truncados empilhados pra cima na direção do eixo da fibra e iv) NFCs em espiral helicoidal com camada contínua de grafeno alinhada com o eixo de maneira helicoidal [60-65].

Essas nanoestruturas são normalmente geradas em meios catalíticos usando diferentes metais de transição como catalisadores de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co) e são semelhantes com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). No entanto, as NFCs tem um arranjo diferente de planos de grafeno por possuírem crescimento filamentososo de ligações de carbono grafítico ( $sp^2$ ) ao longo do eixo paralelo ao plano basal levando uma relação de comprimento/diâmetro chamado de razão de aspecto [63,65].

A razão de aspecto é um parâmetro que permite diferenciar as fibras de carbono comuns das nanofibras de carbono, nanotubos de carbono e fulerenos. Além de fornecer informações sobre as propriedades das nanoestruturas, já que quanto maior a razão de aspecto mais cristalina será a estrutura [65].

### 3.3.3. Propriedades das NFCs

A resistência a tração das NFCs varia de 1,5 a 7 GPa, enquanto que o módulo de *Young* está entre 228 e 724 GPa e as propriedades mecânicas tais como resistência, rigidez, comportamento da fratura e tenacidade dos materiais dependem da microestrutura, procedimentos de processamento e diâmetro da fibra. Os módulos de *Young* são altos e variam em relação à razão de aspecto [66,67].

Alaa M. et al. (2017) sintetizaram um novo sistema de nanofibras de carbono com a poliacrilonitila (PAN) para melhorar as propriedades mecânicas das NFCs, e os resultados indicaram melhorias na resistência a tração e módulo de *Young* e elasticidade em 38 e 84 %, respectivamente [68].

As NFCs podem melhorar a resistência à tração, resistência à compressão, módulo de *Young*, resistência ao cisalhamento interlaminar, tenacidade à fratura e amortecimento de vibrações do polímero base e o grau de mudança depende do tipo de polímero, dispersão e histórico de processamento [69].

### 3.3.4. Técnicas de Síntese das NFCs

Para sintetizar as nanofibras de carbono é necessária uma fonte de carbono elementar, como o grafite, CO ou um hidrocarboneto  $C_nH_m$  com elevado teor de carbono e que esse possa ser libertado através da reação de desidrogenação ou transferência de energia. Esse processo ocorre de acordo com a fonte utilizada e o ambiente de crescimento, com a presença de um catalisador e uma atmosfera inerte fornecida por He ou Ar [65,70].

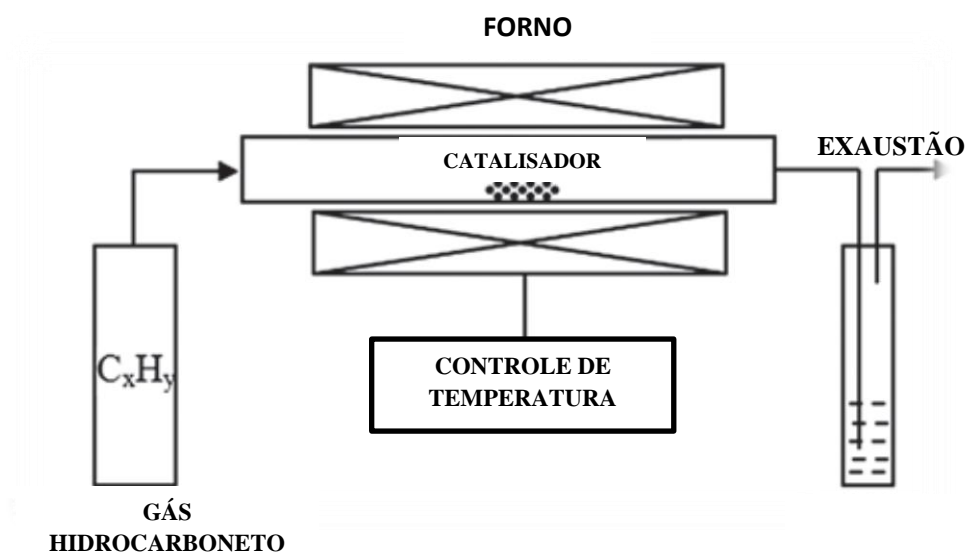
Vários métodos foram desenvolvidos para sintetizar as nanofibras de carbono, abaixo é mencionado o processo de deposição química de vapor (CVD) que foi o utilizado na síntese das NFCs utilizadas nesse trabalho.

#### 3.3.4.1. Deposição Química de Vapor - CVD

Este método foi desenvolvido na década de 1960 e 1970 e vem sendo uma das técnicas mais utilizadas na produção de fibras carbono, nanofibras de carbono e também na produção de nanotubos de carbono. Em 1996, a CVD surgiu como método potencial para a produção e síntese em grande escala de nanotubos de carbono (NTCs) [71].

A técnica consiste em colocar um substrato dentro de um forno elétrico de tubo de quartzo com  $C_xH_y$  como fonte de carbono a uma temperatura de 600 °C e introduzir lentamente o  $C_xH_y$  que se recombina no substrato e forma as NFCs, como mostrado na Figura 2 [65].

**Figura 2. Diagrama esquemático de geração das nanofibras de carbono por Deposição Química de Vapor.**



Fonte: Kumar, 2010.

O tipo de catalisador, o tamanho das partículas e sua técnica de preparação afetam a produção e a qualidade da NFC. Diversos tipos de metais ou ligas têm sido utilizados como catalisadores para produção das NFCs, dentre eles o ferro, níquel, cobalto, cromo e vanádio que dissolvem o carbono para formar carboneto de metal. Além disso, o molibdênio, metano, monóxido de carbono, gás de síntese ( $H_2/CO$ ) ou etano são usados para fornecer as fontes de carbono em uma faixa de temperatura que varia de 700 K a 1200 K [73].

As nanofibras de carbono crescem nos locais da catálise metálica, o gás contendo carbono é decomposto na superfície da partícula e então é transportado para a borda da mesma. Desse modo, suas estruturas são dependentes das técnicas empregadas, onde o tamanho das partículas de catalisador é na faixa de 10 - 100 nm, o que determina o diâmetro externo das NFCs produzidas [74].

As nanofibras de carbono de crescimento a vapor têm uma estrutura muito especial como anéis anulares em que a vantagem de sua estrutura é a hibridização  $sp^2$  da grafite. Já a principal desvantagem da CVD é que uma fração de gás passa através do reator sem reagir com as partículas do catalisador, o que requer uma recirculação do gás para melhorar sua eficiência [75].

A espessura das NFCs pode ser ajustada pelo tamanho das partículas de metal e a orientação do plano de grafite que dependem da temperatura de crescimento ou a natureza do metal. Por exemplo, o ferro tende a dar origem a nanofibras paralelas, enquanto que o níquel frequentemente leva a nanofibras tipo espinha de peixe. Além disso, dois tipos das NFCs podem ser obtidos por CVD, ou seja, NFCs empilhadas e NFCs de plaqueta [75].

### **3.3.5. Aplicações das NFCs**

As nanofibras de carbono têm grande potencial de aplicação na indústria química, ciência dos materiais, como reforço para compósitos e campos de armazenamento de energia. Isto devido a sua alta razão entre área superficial e volume, diâmetro em nanoescala, e também devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Além dessas aplicações, as NFCs podem ser implementadas em áreas específicas como tratamento de água, filtração, embalagem, sensores, dispositivos de energia, engenharia de tecidos, etc [60,76].



#### 4. Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos combinam as propriedades do material da matriz e o enchimento nanométrico (tais como argila, sílica, nanoestruturas de carbono, etc.), resultando em novos materiais funcionais que combinam as necessidades de uma determinada aplicação [77, 78].

Os nanocompósitos poliméricos foram descobertos pela primeira vez pelo grupo de pesquisa da Toyota no início de 1990 quando tentou esfoliar nanopartículas de argila em nylon 6. O estudo demonstrou melhora significativa em uma ampla gama de propriedades mecânicas e temperatura de deflexão térmica, resultando no uso do material na fabricação de automóveis. O primeiro nanocompósito polimérico com nanomateriais de carbono foi posteriormente relatado por Ajayan et al. (1994) [79-83].

Excelentes revisões foram publicadas no campo dos nanocompósitos poliméricos, resumindo diferentes aspectos com nanomateriais de carbono como nanocarga. Em quase todos esses estudos foi relatado um aumento das propriedades dos nanocompósitos obtidos em comparação com polímeros puros. As propriedades promovidas são atribuídas principalmente às excelentes propriedades inerentes dos nanomateriais de carbono utilizados [80, 83-85].

Os nanocompósitos poliméricos mostram grandes melhorias nas suas propriedades mecânicas, propriedades de barreira a gases, estabilidade térmica, retardação do fogo e em outras áreas. Essas propriedades dependem da química local, do grau de cura (em se tratando de resina termofixa), da mobilidade da cadeia polimérica e do grau de cristalinidade (polímeros termoplásticos). Eles são relatados como sendo os materiais do século XXI na perspectiva de possuir singularidade de *design* e combinações de propriedades, as quais não são encontradas em compósitos convencionais [86-88].

Atualmente os nanocompósitos poliméricos são utilizados em diversas aplicações, incluindo embalagem de alimentos, engenharia de tecidos, cosméticos, têxteis, dispositivos eletrônicos, armazenamento de energia, indústria automotiva, e engenharia aeroespacial, etc [77,79].

Existem muitos fatores que afetam as propriedades dos nanocompósitos poliméricos como os métodos de síntese. Entre os métodos podemos citar: mistura por fusão, mistura por solventes, polimerização *in situ* e polimerização em emulsão. Além disso, outros fatores que

afetam as propriedades dos nanocompósitos são em relação aos tipos de nanocargas: morfologia do nanoreforço, tipos de nanocargas, tratamentos superficiais, a dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica; e em relação à matriz polimérica: cristalinidade, peso molecular, química do polímero, etc [102].

Os nanocompósitos poliméricos atraíram grande interesse desde a última década, pois sabe-se que o uso de nanocargas dispersas em matrizes poliméricas pode resultar em melhorias significativas em comparação com as matrizes poliméricas puras. Por exemplo, aumento do módulo elástico e a resistência à tração, bem como as propriedades térmicas, elétricas de barreira a gases, etc. A Tabela 3 mostra vários benefícios e desvantagens quando as nanocargas são incorporadas na matriz polimérica [86,89].

**Tabela 3. Características das nanocargas em matrizes poliméricas.**

<b>Propriedades Aprimoradas</b>	<b>Desvantagens</b>
Propriedades mecânicas (resistência à tração, rigidez, tenacidade).	Aumento de viscosidade (limites de resistência, rigidez, tenacidade e processabilidade).
Estabilidade dimensional	Dificuldades de dispersão
Expansão térmica	Problemas ópticos
Condutividade térmica	Sedimentação
Resistência à ablação	Cor preta quando diferentes nanocargas contendo carbono são usadas
Resistência química	
Reforço	
Retardador de chama	
Barreira a gases	

**Fonte: Koo, 2006.**

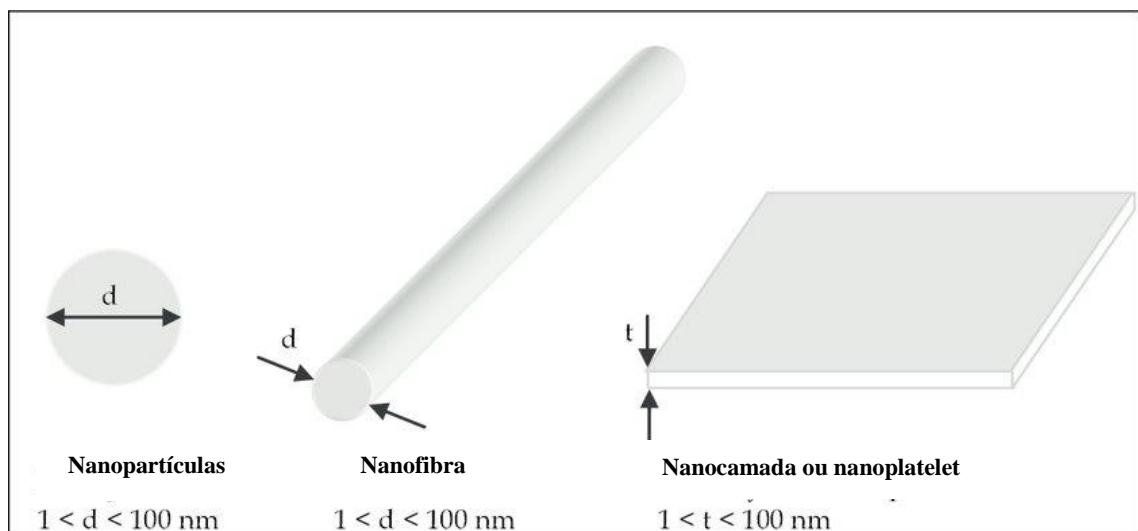
Com o avanço da nanociência e nanotecnologia, diferentes tipos de nanocargas têm sido utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos, tais como: hidróxido duplo em camadas (LDH), grafite esfoliada (EG), nanoplaquetas de grafite esfoliada (xGnPs), nanopartículas metálicas, negro de fumo (CB), nanotubos de carbono (NTCs), nanofibras de carbono (NFCs) e grafeno. Em contraste, EG, xGnP, NTC e NFC têm sido estudados com menor frequência [59, 83, 88, 89].

No desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos, o principal desafio é dispersar as nanocargas de forma homogênea e individual dentro da matriz, devido à alta tendência de aglomeração. Igualmente desafiador é controlar as interações entre essas nanocargas e a matriz polimérica via interação física ou ligação química. Isto porque a extensão da dispersão e das interações interfaciais com a matriz afetam as propriedades inerentes do polímero e determinam a magnitude da melhoria final da propriedade [90].

A formação de altas forças de cisalhamento durante o processamento de nanocompósitos poliméricos foi considerada uma forma de romper os agregados fortemente ligados das nanocargas. E que, se o polímero não tiver compatibilidade suficiente com as nanocargas, à tensão de cisalhamento sozinha não conseguirá atingir a dispersão das nanocargas [90].

Todas as nanocargas têm pelo menos uma dimensão menor que 100 nm e podem ser classificadas em unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), dependendo do seu tamanho e do número de dimensões na nanoescala. A nanocarga na forma laminar pode ser tratada como unidimensional, os nanotubos como bidimensionais e equiaxiais e a forma esférica como tridimensionais, onde todas as três dimensões são menores que 10 nm, conforme mostrado na Figura 3 [91].

**Figura 3. Diferentes tipos de estruturas possíveis para uma nanocarga.**



**Fonte: Adaptado de (Olad, 2011).**

As nanocargas unidimensionais (1D) são aquelas que possuem uma de suas dimensões menor que 100 nm e geralmente tem forma de folhas de alguns nanômetros de

espessura e centenas de milhares de nanômetros de comprimento. Exemplos comuns desse tipo de nanocarga são as argilas de montmorilonita, nanografeno, nanopartículas de ZnO, nanofios de carbono, etc. Elas são utilizadas em aplicações da microeletrônica, biosensores, sensores biométricos e revestimentos devido as suas propriedades térmicas, elétricas e magnéticas [79].

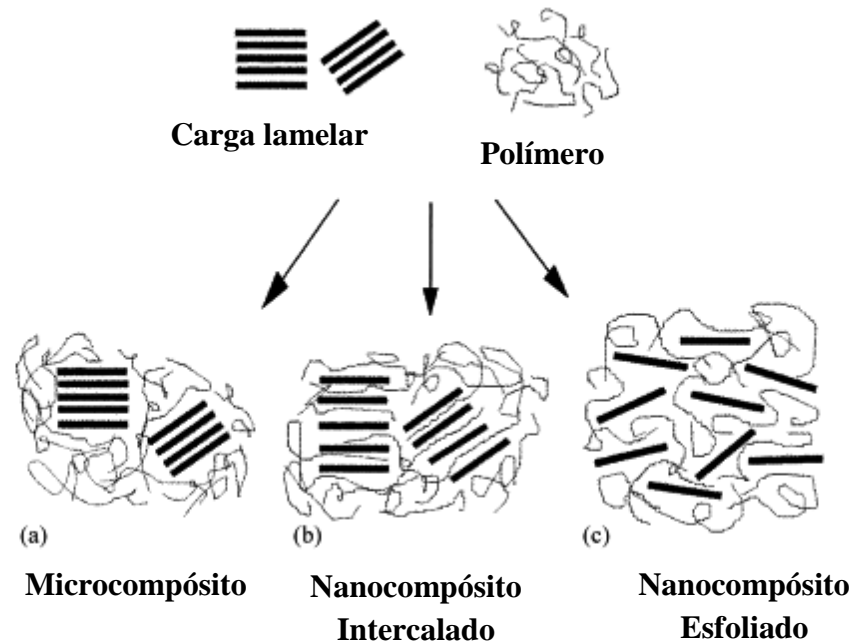
As nanocargas bidimensionais (2D) apresentam dimensões inferiores a 100 nm e estão dispostas na forma de nanotubos, fibras e filamentos. Nanotubos de carbono (NTCs), nanofibras de carbono (NFCs), tubos de ouro ou prata, grafeno 2D, nanotubos de argila, fibras de celulose, óxido de zinco, dióxido de titânio, sílica, dióxido de cério são exemplos mais comuns de nanocargas bidimensionais. Essas nanocargas têm propriedades retardante de chama e tem maior grau de reforço em comparação com as nanocargas unidimensional e tridimensional [79].

As nanocargas tridimensionais (3D) são partículas relativamente equiaxiais, tendo as três escalas nanométrica. Elas geralmente possuem a forma esférica e cúbica e são conhecidas também como nanopartículas isodimensionais ou de dimensão zero. Como exemplo dessas nanocargas temos a nanosílica, a nanoalumina, óxido de nanotitânio, nanoaglomerados semicondutores, negro de fumo, carboneto de silício, sílica e pontos quânticos. Essas nanocargas são muito importantes na formulação dos nanocompósitos poliméricos por causa de suas propriedades como boa estabilidade, alto índice de refração, hidrofília, resistência ultravioleta (UV) e excelente transparência a luz visível, não toxicidade, alta atividade fotocatalítica e baixo custo. Quando combinadas com uma matriz adequada, elas transmitem propriedades que permitem que sejam usadas em aplicações como revestimentos de nanopartículas, separação e purificação e em biomedicina [79].

#### **4.1. Morfologia dos Nanocompósitos Poliméricos**

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, a microestrutura dos nanocompósitos gerados devido às interações entre a matriz do polímero e a carga é idealmente classificada como microcompósitos (separados por fase), nanocompósito intercalados e nanocompósito esfoliado, como mostrado na Figura 4 [92].

**Figura 4. Morfologia dos nanocompósitos.**



**Fonte: Adaptado de (Alexandre, 2000).**

Nos microcompósitos (Fig.4-a) é possível que ambas as fases não se misturem de maneira que estejam totalmente envolvidas, ou seja, apenas a superfície externa da carga interage com a matriz polimérica. Esse tipo de estrutura não é um nanocompósito e como os compósitos convencionais requerem uma quantidade de carga para alcançar melhorias nas suas propriedades, o que pode ser alcançado com quantidades de cargas muito menores no uso de nanocompósitos [92].

Quando uma única cadeia polimérica, ou às vezes mais do que uma, é intercalada nas partículas da carga, mas a periodicidade permanece intacta, tal microestrutura é denominada nanocompósito intercalado (Fig. 4-b). Essa estrutura indica que, as forças de interação entre as partículas da carga não são totalmente desfeitas [92].

No nanocompósito esfoliado (Fig. 4-c) as partículas da carga são completamente delaminadas em seu tamanho de escala manométrica primária e estão muito afastadas uma das outras, de modo que a periodicidade de seu arranjo é totalmente perdida. Isso acontece

quando as forças de interação entre matriz e carga são superadas pelas cadeias poliméricas nos nanocompósitos [92].

#### **4.2. Métodos de Obtenção dos Nanocompósitos Poliméricos**

Espera-se que o aumento das propriedades causadas pela adição de uma nanocarga em uma matriz polimérica dependa de propriedades intrínsecas dos dois materiais, do método de síntese e condições de processamento empregadas para obter o nanocompósito [94].

Teoricamente e em escala de laboratório, todos os métodos de composição e processos de fabricação podem ser usados. No entanto, na prática apenas poucos são eficazes. Aqueles que são comumente usados na indústria de polímeros são empregados, mesmo que não sejam os melhores em termos de propriedades dos nanocompósitos resultantes [94].

O estado de dispersão das nanocargas na matriz polimérica é o fator determinante na obtenção dos nanocompósitos requeridos. No entanto, dependendo da adequação, aplicações de uso final e custo, os três métodos mais amplamente utilizados para a preparação de nanocompósitos poliméricos são: intercalação em solução, intercalação por fusão e polimerização *in situ* [95].

Nesse trabalho, o método de intercalação por fusão foi aplicado na obtenção dos nanocompósitos. Portanto, algumas considerações são apresentadas a respeito desse método. A intercalação por fusão é uma técnica de processamento sem solvente que emprega altas temperaturas e força de cisalhamento para dispersar a carga em uma matriz polimérica. Além disso, este método é especialmente atraente para polímeros que não podem ser processados com técnicas de solução devido a sua solubilidade em solventes comuns. Em comparação com outros métodos, a mistura por fusão permite adição de conteúdos mais altos de nanocargas, mas é geralmente menos eficaz na dispersão da nanocarga na matriz polimérica [80].

A temperatura elevada é necessária para atingir uma mistura homogênea e, no entanto, pode conduzir a degradação ocasional da modificação do polímero e a superfície, sendo necessário ter cuidados durante o processo de composição. Este método não requer o uso de grandes quantidades de solventes, e também devido a sua simplicidade e viabilidade econômica, o método de intercalação do fundido tem sido amplamente utilizada para a síntese de nanocompósitos poliméricos, com um grande número de materiais poliméricos [92].

Certos polímeros de alto desempenho precisam de temperaturas de processamento que podem não ser atingidos com o equipamento de mistura de fundição industrial regular. Além disso, uma degradação inesperada do polímero poderia ocorrer na presença da carga sob uma alta taxa de cisalhamento. A vantagem do método de intercalação por fusão é a sua simplicidade e compatibilidade com técnicas industriais atuais, e como desvantagem é que ele é limitado apenas a polímeros termoplásticos processáveis [96].

#### **4.3. Nanocompósitos Poliméricos de PEUAMM/PEG/NFC**

Devido aos efeitos do reforço, as nanofibras de carbono (NFCs) podem ser usadas para fabricar nanocompósitos com excelentes propriedades tribológicas, devido a combinação incomum de propriedades. Entre elas, a alta área superficial, alto módulo de Young, alta resistência à tração e alta condutividade térmica e elétrica. Portanto, as NFCs podem realisticamente constituir uma possibilidade na fabricação de novos materiais avançados especialmente com base em matrizes poliméricas [97].

Nayak et al. (2012) relataram a influência de nanofibras de carbono (NFCs) no desempenho térmico e elétrico de nanocompósitos de polissulfona com argila organofluorada (PSU). Os autores observaram que estabilidade térmica dos nanocompósitos de PSU/NFC foi melhorada em comparação com a matriz de PSU pura. Essa melhora se deve aos aspectos das NFCs atuando como barreiras a difusão de produtos voláteis gerados durante a decomposição. Além disso, melhora a interação entre PSU/NFC na interface que aliada à condutividade térmica das NFCs ajuda a dissipar o calor, melhorando assim a estabilidade térmica do PSU. Da mesma forma, observou-se que as temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos aumentaram junto com o aumento do teor de NFCs nos compósitos. Esse aumento foi devido à restrição da mobilidade da cadeia polimérica, resultante de interações interfaciais positivas entre o polímero e as NFCs [98].

Al-Saleh et al. (2013) prepararam nanocompósitos poliméricos de PEAD/NFC por fusão em um misturador em batelada. O estudo mostrou um bom nível de dispersão da NFC, apesar da fraca adesão exibida entre as nanofibras e a matriz polimérica. Com teor de 1,5 % de NFC, o nanocompósito exibiu resistividade elétrica de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . A adição de 1,0 % em peso de NFC aumentou a condutividade térmica do nanocompósito de NFC/epóxi em 45 %. A estabilidade térmica de muitos polímeros incluindo o PE, epóxi, PP, PS, PC e PMMA foram melhoradas pela adição de NFC. A adição de 8,0 % de NFC foi relatada aumentar o

módulo de Young e a resistência à tração da matriz de PP em 100 % e 80 %, respectivamente [99].

Trabalhos anteriores mostraram que a NFC pode melhorar as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos poliméricos em cargas relativamente baixas. Por exemplo, apenas 0,5 % de NFC foi necessário para atingir o limiar de percolação elétrica no nanocompósito de polipropileno [99, 100].

Wood et al. (2011) realizaram um estudo que visa a melhoria do desgaste e das propriedades mecânicas dos compósitos de nanofibras de carbono/PEUAMM através de um processo otimizado de mistura por fusão assistida por parafina. Neste estudo, o óleo de parafina foi usado para melhorar a processabilidade do PEUAMM, reduzindo o emaranhamento do polímero e permitindo o enchimento entrar nos grânulos durante a mistura [101].

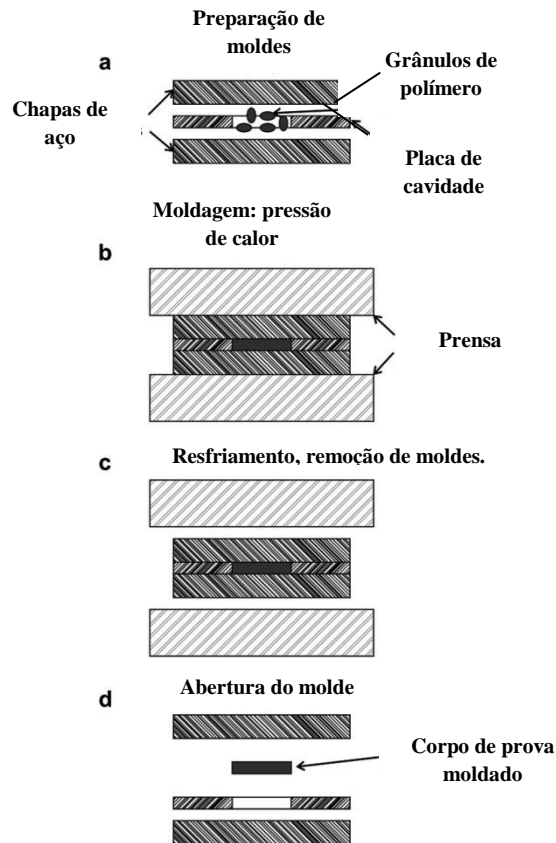
#### **4.4. Moagem dos pós**

Devido ao peso molecular extremamente alto, o PEUAMM dificilmente pode ser processado usando os métodos convencionais. Mesmo acima de sua temperatura de fusão, o PEUAMM ainda possui um alto nível de viscosidade, e assim as técnicas convencionais de processamento de termoplástico como extrusão e moldagem por injeção não podem ser utilizadas para o PEUAMM com a exceção de moldagem por compressão e extrusão RAM [102].

A moldagem por compressão é uma técnica em que o material polimérico é aquecido dentro de uma cavidade, tipicamente metálica, sob pressão leve e moderada aplicada por uma prensa mecânica ou hidráulica. A massa do material polimérico a ser moldado, tipicamente na forma de grânulos, pó ou fragmentos sólidos, é colocada dentro da cavidade do molde. O calor é aplicado às placas e, por condução, ao molde e ao polímero. O material polimérico se espalha para preencher a cavidade por causa do fluxo do polímero resultante da pressão aplicada. Após um tempo adequado, o molde contendo o nanocompósito polimérico é resfriado, naturalmente ou através de convecção forçada de ar em canais adequadamente perfurados na prensa. O molde é então aberto e o processo de remover cuidadosamente o corpo de prova do molde é iniciado. A Figura 5 ilustra a sequência típica de eventos que ocorre durante a moldagem por compressão e que este é um dos vários métodos de produção adequados para amostras poliméricas [103].



**Figura 5.** As quatro fases na moldagem por compressão: (a) o molde é preparado carregando um volume apropriado de grânulos de polímero em uma cavidade; (b) a prensa é aquecida e a pressão é aplicada ao molde; (c) o molde é resfriado e a pressão é liberada; (d) o molde é aberto e a amostra moldada é removida da cavidade.



**Fonte:** Barrett, 2005.

Fatores como o peso molecular e sua distribuição, a composição e a compatibilidade das misturas, e os métodos de processamento e os parâmetros correspondentes são considerados responsáveis pela processabilidade do PEUAMM. [102].

Recentemente, os pesquisadores descobriram uma abordagem eficaz para permitir que o PEUAMM fosse adequadamente extrudado, mesmo diminuindo suas propriedades essenciais que possuíam anteriormente. Eles descobriram que a incorporação de uma quantidade muito pequena de polietilenoglicol (PEG) pode melhorar surpreendentemente a capacidade de extrusão do PEUAMM. Muito embora ocorra a perda de resistência mecânica,

a qual é inevitável devido às diferenças de polaridade entre o PEG rico em hidroxila e o PEUAMM rico em metileno [102,104].

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica que utiliza materiais em pó, de modo que ocorra homogeneização da mistura dos pós das substâncias elementares. Sendo bastante utilizada em materiais metálicos, devido a sua capacidade de se misturar até mesmo no estado sólido. A moagem de alta energia começa com a mistura em proporções adequadas dos pós de partida, em seguida essa mistura é colocada no jarro de moagem e são adicionadas as esferas de moagem, numa determinada proporção em massa de esferas e da quantidade de pó. Em seguida o jarro de moagem é fechado, acoplado ao moinho e dá-se início ao processo de moagem. Alguns parâmetros são previamente definidos como, bolas para massa de pó, velocidade, energia, temperatura, relação em massa de bolas para massa de pó, uso de substâncias como agentes de controle de processo dentre outros [105-107].

A utilização de nanocompósitos de nanofibras de carbono foi demonstrada em muitas áreas, tais como dessalinização, tratamento de águas residuais e dispositivos de armazenamento de energia. Entretanto, o uso de NFC como nanocarga ajuda a melhorar as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas quando ocorre a dispersão homogênea da NFC dentro da matriz polimérica. No entanto, neste trabalho a moldagem por compressão foi usada para obtenção dos nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC em acordo com outros autores [97, 108].

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. Materiais

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM ou UHMWPE) comercial em pó (UTEC lote 3041) foi produzido pela BRASKEM na cidade de Camaçari – BA. Na Tabela abaixo está a ficha técnica com as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEUAMM. O polietilenoglicol (PEG) na forma de escamas foi fornecido pela Oxiten S.A (São Paulo – SP), com massa molar de 1000 g/mol. Na sequência, a notação usada para designar esse material será PEG. As nanofibras de carbono (NFC) utilizadas nesse trabalho foram gentilmente doadas pelo Professor Hermann Alcazar da Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ciencias e Ingenierías Físicas y Formales, Arequipa, Perú.

**Tabela 4. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAUPM.**

	<b>Método</b>	<b>Valores Típicos</b>
<b>Viscosidade intrínseca (dL/g)</b>	ASTM D 4020	24
<b>Peso molecular médio (g/mol)</b>	Interno	$6 \times 10^6$
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	ASTM D 792	0,925
<b>Densidade aparente (g /cm<sup>3</sup>)</b>	ASTM D 1895	0,450
<b>Resistência a tração no escoamento (MPa)</b>	ASTM D 638	>17
<b>Resistência a tração na ruptura (MPa)</b>	ASTM D 638	>30
<b>Alongamento final (%)</b>	ASTM D 638	>300
<b>Resistência ao impacto IZOD (J /m)</b>	ASTM D 256	Não fratura
<b>Coefficiente de fricção estático</b>	ASTM D 1894	0,10
<b>Coefficiente de fricção dinâmico</b>	ASTM D 1894	0,09
<b>Dureza (Shore D)</b>	ASTM D 2240	64
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	ASTM D 3418	133
<b>Entalpia de fusão (cal / g)</b>	ASTM D 3418	34

**Fonte: Braskem, 2007.**

## 5.2. Métodos

### 5.2.1. Obtenção das misturas de PEUAMM/PEG

O PEG foi misturado ao PEUAMM nos percentuais de 4, 8 e 12 % (p/p), com o auxílio de um moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISETT P5 (Figura 6), com velocidade de rotação de 1200 rpm, por 120 min. Em seguida as composições de PEUAMM/PEG foram colocados em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura de 70 °C por 8 h.

**Figura 6. Moinho planetário de bolas FRITSCH PULVERISETT P5.**



**Fonte: Do Autor.**

A mistura do PEUAMM/PEG também foi realizada em um moinho de jarros de porcelana, mostrando a viabilidade da preparação das composições por outra rota de processamento. Nessa etapa, as misturas de PEUAMM/PEG e os nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC foram processados por tempos de 24 e 48 horas de moagem.

O moinho de jarros é um equipamento eficaz para moagem fina de pós e é muito utilizado na indústria cerâmica e de plásticos. Ele é constituído por um cilindro de porcelana contendo bolas de alumina com peso de 175,50 g aproximadamente. O objetivo de sua utilização é a diminuição do tamanho das partículas do material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação, a homogeneização do material e a obtenção de um pó com características ideais de utilização [110].

A moagem em moinho de jarros se distingue dos outros processos de moagem pela taxa de transferência de energia envolvida (moagem de baixa energia), devido à velocidade e frequência de impacto com forças compressivas e de cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula e consequente fragmentação da amostra. Outras formas associadas para aumentar a energia envolvida na moagem são o aumento da relação de peso entre bolas e mistura e o aumento do tempo de processamento, essa relação de bolas e mistura é chamada de poder de moagem. A moagem dos pós possibilita a formação de misturas altamente homogêneas [110].

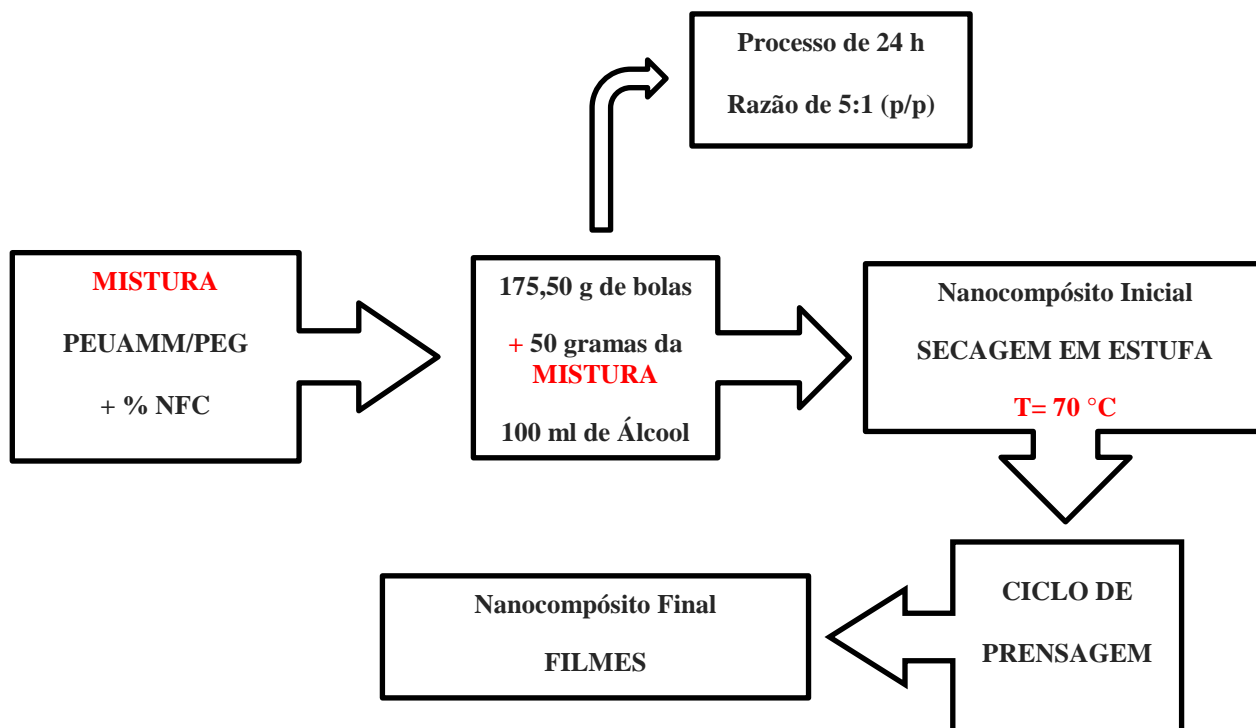
### **5.2.2. Moldagem por compressão**

Foram processados filmes com espessura de 50 mm, em uma prensa hidráulica, modelo MA098/A da Marconi, com utilização de pressão e temperatura. As placas foram devidamente limpas, antes da moldagem. O procedimento experimental foi o seguinte: antes da adição do material para a prensagem, um pré-aquecimento das chapas foi necessário para garantir uma melhor homogeneização de temperatura sobre as mesmas. Os parâmetros utilizados no processamento de todas as amostras foram temperatura de 160°C com ciclos de prensagem de 3 ton por 4 min, 6 ton por 4 min e finalmente mais 9 ton por 4 min. Ao término do ciclo a prensa foi liberada e após 5 min com o molde à temperatura ambiente, os filmes foram desmoldados.

### **5.2.3. Obtenção dos Nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC**

A nanofibra de carbono (NFC) em pó foi adicionada à mistura de PEUAMM/PEG, nos percentuais de 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p). Os pós do PEUAMM/PEG e da NFC foram misturados com o auxílio de um moinho de jarros de porcelana, com bolas de alumina de diâmetro variados, por um período de 24 horas, conforme processamento esquematizado na Figura 7. Em seguida as composições de PEUAMM/PEG/NFC foram colocadas em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura de 70 °C por 8h.

**Figura 7. Esquema das etapas de Preparação dos Nanocompósitos PEUAMM/PEG/NFC na melhor condição de composição e tempo da mistura do PEUAMM/PEG.**



Fonte: Do Autor.

### 5.3. Caracterizações

As caracterizações das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (ATG) e Ensaio de Tração foram feitas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB). Ambos os laboratórios são do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

#### 5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na Microscopia Eletrônica de Varredura a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, onde os mesmos são coletados e exibidos na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos. A imagem mostrada na tela pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra [111].

O MEV foi utilizado para observação da modificação da morfologia da amostra, bem como a presença e distribuição do PEG (Polietileno glicol) no PEUAMM assim como da carga (NFC) no PEUAMM/PEG. A análise foi realizada em um microscópio LEO, modelo 1430 ZEISS por meio de um sinal gerado pelos elétrons secundários sob vácuo, com uma

corrente de 120 pA e tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram preparadas pela deposição do material em pó em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro.

### 5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Quando uma substância sofre uma variação física ou química observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base técnica da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta é uma técnica analítica de temperatura que trata das variações de entalpia das amostras, monitorando-as em relação a um material de referência, termicamente inertes, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura [112].

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos materiais. As análises foram realizadas no equipamento DSC – 60 Shimadzu, usando taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 ml/min na faixa de temperatura de 10 °C a 200 °C. As amostras na forma de filme foram colocadas em cadinho fechado de alumínio com massa variando entre 3,0 e 5,0 mg. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do material, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados. Para polímeros semicristalinos calcula-se o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) com o valor de  $\Delta H_f$ , desde que seja conhecida a  $\Delta H_f$  para o mesmo polímero, quando 100 % cristalino ( $\Delta H_f$ , valor teórico), segundo a Equação 1. No caso das composições de PEUAMM/PEG utiliza-se a Equação 2, na qual  $W_{PEUAMM}$  é a fração em massa do PEUAMM na mistura. [113]

O grau de cristalinidade foi obtido pela Equação 1 e 2:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}_F} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

$$X_c = \frac{(\Delta H_f * W_{PEUAMM})}{\Delta H^{\circ}_F} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Em que  $X_C$  (%) representa o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  (J/g) é o calor de fusão da amostra (área abaixo da curva endotérmica) e  $\Delta H_F$  é o calor de fusão do polímero completamente cristalino (293 J/g) [114].

O grau de cristalinidade ( $X_C$ ) dos nanocompósitos foi calculado conforme descrito por Sui et al. [115] através da Equação 3:

$$X_C = \frac{\Delta H_f - \Delta H_F}{\Delta H_F} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Em que o  $\Delta H_f$  (J/g) é o calor de fusão para a amostra da mistura dos nanocompósitos e  $\Delta H_F$  é o calor de fusão da mistura com 12 % (p/p) de PEG em PEUAMM processados em 24 horas.

### 5.3.2. Análise Termogravimétrica - ATG

Segundo Canevarolo Jr. (2010), a análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A análise termogravimétrica possibilita estabelecer a faixa de temperatura em que as amostras começam a se decompor, como também acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição [116].

As análises foram realizadas em um equipamento de modelo DTG – 60H Shimadzu usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min variando desde a temperatura ambiente até 650 °C em atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 ml/min. As amostras foram analisadas na forma de filme em um cadinho de platina com massa variando em 10 e 15 mg.

### 5.3.3. Ensaio de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado para determinar a resistência mecânica das amostras através da tensão máxima. Foi analisado também o módulo de elasticidade para determinar a rigidez, a ruptura na tensão máxima e o limite de escoamento com o intuito de verificar qual composição possui melhores propriedades mecânicas. Os corpos de provas para o ensaio de tração foram confeccionados com base na norma ASTM D 882-90, na forma de filmes, que foram cortados manualmente no formato retangular com dimensões aproximadas de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento. Nos ensaios foram utilizados 5 corpos de prova para cada material.



O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal SHIMADZU AG-X com célula de carga de 10 kN, e velocidade de teste de 50 mm/min. A medida da espessura foi obtida através de um paquímetro e foi realizada no comprimento útil de cada amostra, que equivale ao espaçamento de 50 mm entre garras.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

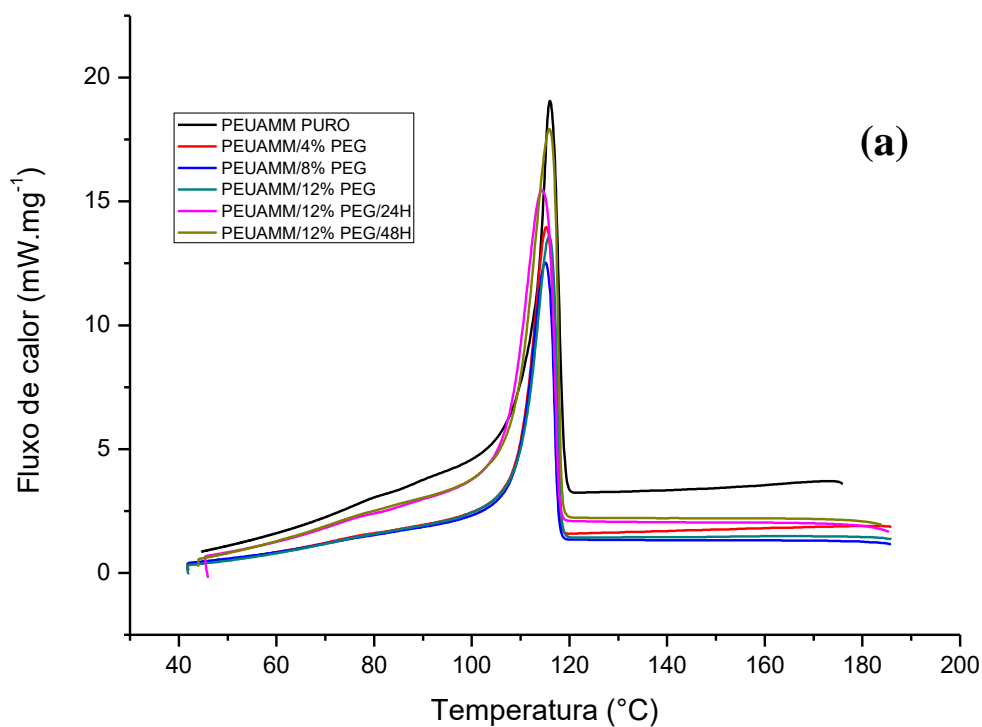
### 6.1. Obtenção dos compostos de PEUAMM/PEG

#### 6.1.1. Propriedades Térmicas do PEUAMM/PEG

As composições de PEUAMM/PEG foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliação de suas propriedades térmicas, tais como temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ). A análise de DSC foi realizada após as amostras passarem pela moldagem por compressão.

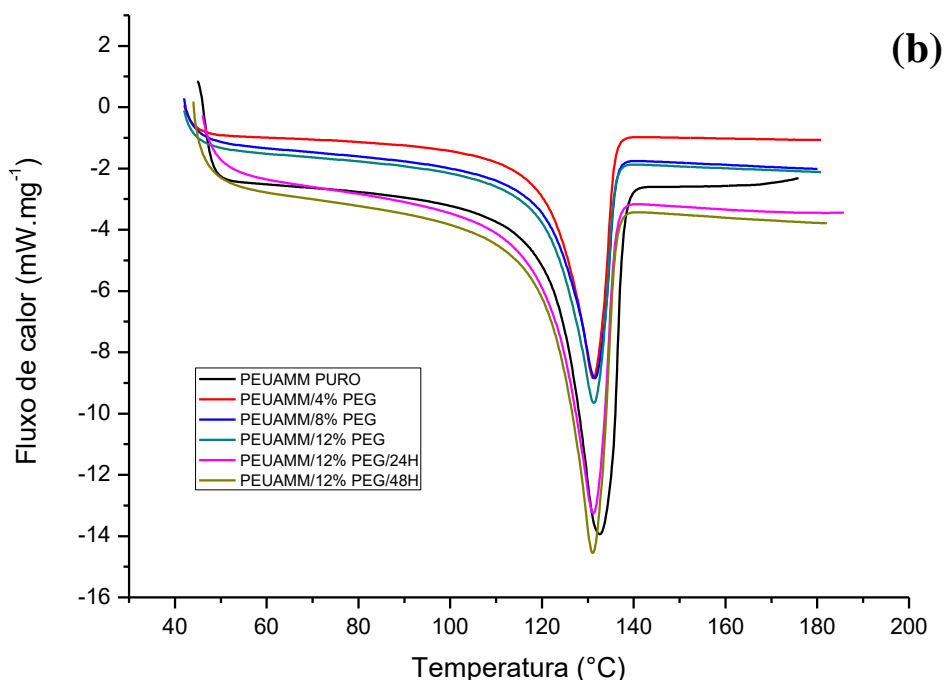
A Figura 8 apresenta as curvas exotérmicas e endotérmicas obtidas a partir da análise de DSC.

**Figura 8 a. Curvas de cristalização do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG.**



**Fonte: Do Autor.**

**Figura 8 b. Curvas de fusão do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG.**



**Fonte: Do Autor.**

As Figuras 8-a-b apresentam as curvas de DSC referentes ao ciclo de resfriamento após o primeiro aquecimento do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM com 4 %, 8 % e 12 % (p/p) de PEG. Os dados referentes ao DSC, como temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e cristalinidade ( $X_c$ ) estão apresentados na Tabela 5. A partir das curvas mostradas na Figura 8a foi possível obter a  $T_c$  do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG. A temperatura de cristalização para o PEUAMM puro foi de 115 °C e após a adição do PEG se manteve constante em torno desse mesmo valor. Portanto, a incorporação do PEG não alterou a  $T_c$  do PEUAMM puro. Isso indica que a adição do PEG não afetou a estrutura do cristal e nem as ligações moleculares presentes no PEUAMM puro, provavelmente por ser um polímero com uma grande quantidade de estrutura amorfa [117]. Além disso, essa não alteração no valor da  $T_c$  indica que o PEG não está atuando como agente de nucleação. De acordo com alguns autores [115-119] quando se adiciona uma outra fase na matriz termoplástica e resulta na elevação da sua  $T_c$ , é um indicativo de que essa fase esteja atuando como agente de nucleação para o polímero.

As endotermas mostradas na Figura 8-b indicam que a adição do PEG pode alterar o grau de cristalinidade das misturas, como mostrado pelas mudanças no calor de fusão na Tabela 5. Pela análise das curvas de DSC observa-se que as amostras possuem temperatura de fusão em torno de 132 °C, tanto para o PEUAMM puro quanto para as misturas de PEUAMM/PEG, obtidas no segundo aquecimento. Esse valor está próximo com o estudado por Wahit el al. [120] que observaram um único pico de fusão em torno de 128 °C para a blenda de PEUAMM/PEAD/PEG, e não observaram diferenças nos valores obtidos para a blenda de PEUAMM/PEAD.

**Tabela 5.** Temperatura de Fusão ( $T_m$ ), Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ) e Cristalinidade ( $X_c$ ) do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG.

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$X_c$ (%)
PEUAMM PURO	115,99	132,52	133,34	45,51
PEUAMM/4% PEG	115,24	131,18	141,59	46,39
PEUAMM/8% PEG	115,04	131,52	165,21	51,87
PEUAMM/12% PEG	115,75	131,29	155,88	46,81
PEUAMM/12% PEG/24h	114,44	131,23	202,82	60,91
PEUAMM/12% PEG/48h	115,84	131,07	185,54	55,72

**Fonte: Do Autor**

Os dados da Tabela 5 mostram que a adição de PEG não alterou significativamente as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) do PEUAMM, mas modificou a cristalinidade do polímero ( $X_c$ ). Este comportamento também foi observado por Chieng et al[119]. Na Figura 8b, as misturas de PEUAMM/PEG mostraram apenas um pico na temperatura de fusão sem alterações significativas de deslocamento. Isso também se repetiu para a  $T_c$  das composições de PEUAMM/PEG avaliados por [121].

A  $T_m$  e a  $T_c$  das composições de PEUAMM/PEG são quase as mesmas observadas para o PEUAMM puro. Verificou-se que a  $X_c$  aumenta com o aumento do conteúdo de PEG e isso indica que sua incorporação auxilia no crescimento dos cristais do PEUAMM.

De acordo com Wahit el al. [120] a  $T_c$  do PEG é de aproximadamente 65 °C, o que significa que a cristalização do PEG pode ocorrer à temperatura ambiente. Essa temperatura é menor em comparação com as das composições de PEUAMM/PEG. Whitehouse et al [122]

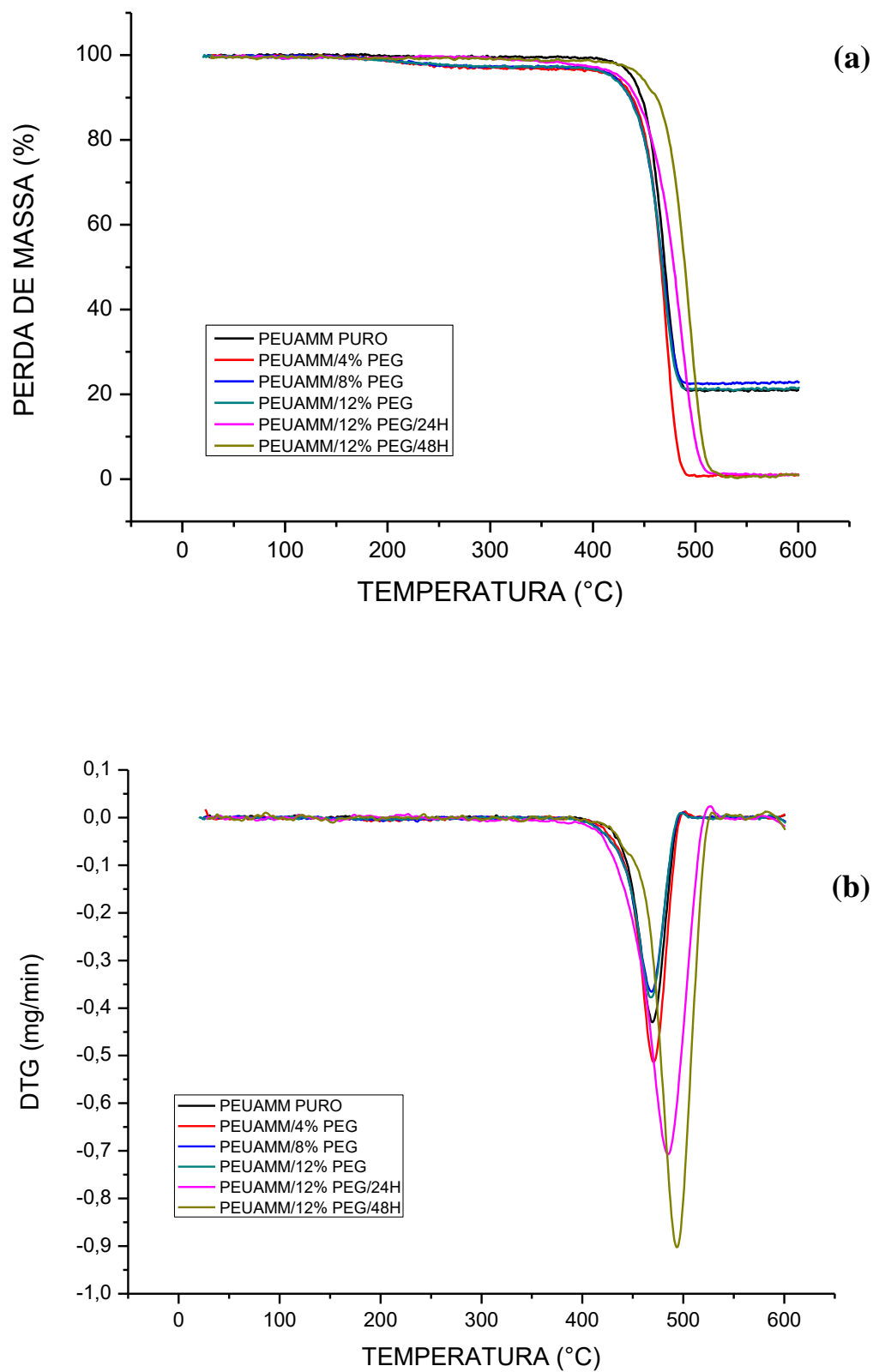
afirmaram em seus estudos que o PEG está localizado principalmente na região amorfa das misturas, e que o mesmo pode aumentar a camada de interface entre as lamelas e as regiões amorfas, e que também a cristalização do PEUAMM exibiu uma temperatura basicamente igual a das composições de PEUAMM/PEG, mas com menor cristalinidade.

Os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) do PEUAMM e das composições de PEUAMM/PEG estão relacionados com o arranjo dos cristais na fase cristalina [121]. Com isso, pode-se observar que em relação às porcentagens de PEG utilizadas, quanto maior for a concentração de PEG maior será cristalinidade. Nota-se que os compósitos de PEUAMM/PEG obtiveram maior  $\Delta H_f$  quando comparado com o PEUAMM puro de acordo com Vallin, R. M. [123].

Os valores da cristalinidade das composições de PEUAMM/12%PEG 24 h e 48 h foram iguais a 60,91 % e 55,72 %, respectivamente. Portanto, o PEG não modificou a temperatura de fusão e cristalização, mas aumentou a cristalinidade de PEUAMM. No entanto, esse aumento não foi observado com o aumento da temperatura durante a cristalização do PEUAMM, porém, se esperava que durante o resfriamento a cristalização se iniciasse em uma temperatura maior do que a do PEUAMM puro, de acordo com [124].

O PEUAMM puro e as composições de PEUAMM/PEG foram analisados por análise termogravimétrica (ATG). A Figura 9 mostra as curvas de ATG e da primeira derivada (DTG). Os dados da ATG do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG (4, 8 e 12 % p/p) são apresentados na Tabela 6.

**Figura 9. a) Curvas de ATG do PEUAMM puro e dos compostos de PEUAMM/PEG. b) Curvas da DTG do PEUAMM puro e das composições de PEUAMM/PEG.**



Fonte: Do Autor.

Na Figura 9-a pode-se constatar que o PEUAMM puro e seus compostos apresentaram curva de degradação em uma única etapa, com temperatura de início de perda de massa ( $T_{\text{onset}}$ ) acima de 405 °C, conforme mostrado na Tabela 6, cujos dados foram obtidos a partir das curvas de ATG e DTG.

**Tabela 6: Temperatura inicial de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e temperatura em que a taxa de degradação é máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) das composições de PEUAMM/PEG e do PEUAMM puro.**

Amostra	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
PEAUMM	427,19	470,50
PEUAMM/4%PEG	420,90	471,23
PEUAMM/8%PEG	407,74	468,59
PEUAMM/12%PEG	405,84	467,42
PEUAMM/12%PEG/24H	411,54	485,05
PEUAMM/12%PEG/48H	422,26	493,76

**Fonte: Do Autor**

Segundo Ong et al.[125], a estabilidade térmica inicial é caracterizada pela  $T_{\text{onset}}$ . As curvas de ATG (Figura 9-a) mostraram apenas um evento de perda de massa tanto para o PEUAMM puro quanto para as composições de PEUAMM/PEG. Como mostrado na Tabela 6, à temperatura de degradação térmica ( $T_{\text{onset}}$ ) para o PEUAMM/12%PEG ocorreu em temperatura mais baixa em comparação com o PEUAMM puro e as demais composições. Portanto, o moinho de alta energia foi mais agressivo na preparação da composição de PEUAMM com 12 % de PEG, de modo a reduzir as suas temperaturas inicial e máxima. Nossos resultados estão de acordo com os obtidos por alguns autores [1,125] que observaram que a presença do PEG impede a transferência de calor e reduz a área superficial necessária para os efeitos cinéticos, o que por sua vez, reduz a temperatura de degradação das misturas de PEUAMM/PEG.

A Figura 9-b mostra a DTG das composições de PEUAMM/PEG (4, 8 e 12 % p/p) onde pode se evidenciar as inflexões da ATG, mostrando uma taxa da variação da massa de cada composição. A DTG demonstrou que as perdas de massa dos compósitos de PEUAMM/PEG ocorreram apenas em uma etapa, já que aparece somente um pico.

Mesmo que a temperatura de decomposição inicial seja aumentada ligeiramente, a incorporação de uma pequena quantidade de PEG não põe em risco e nem aumenta grandemente a estabilidade térmica do PEUAMM puro. Embora a cinética de degradação térmica total destas misturas não seja discutida neste estudo, os efeitos cinéticos

desempenham um papel significativo na formação da estrutura; já as mudanças na estrutura do polímero modificam seu comportamento térmico. A tendência dos resultados obtidos é consistente com os resultados do DSC, onde inicialmente o valor de  $X_c$  e  $\Delta H_f$  aumentam com a adição de PEG.

### **6.1.2. Propriedades Morfológicas do PEUAMM/PEG**

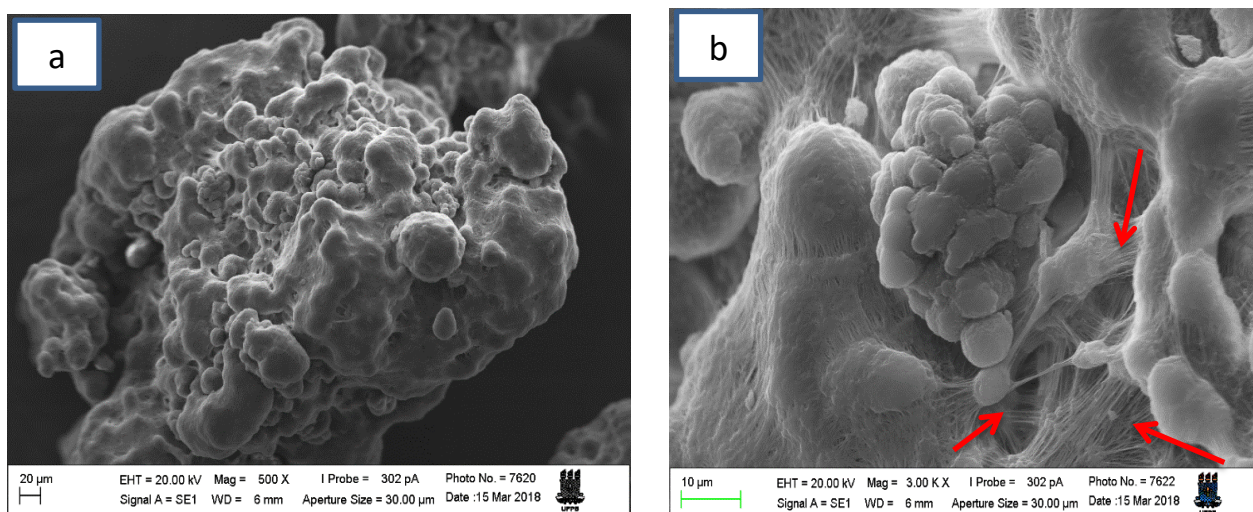
A utilização da microscopia eletrônica de varredura permite obter informações referentes à morfologia das amostras em estudo. Dessa forma, torna-se possível analisar a microestrutura do material e correlacioná-la com propriedades e defeitos no qual poderá se vislumbrar possíveis aplicações para estes materiais [116,126].

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar o efeito do PEG na morfologia do PEUAMM. As figuras a seguir mostram a micrografia do PEUAMM e das composições de PEUAMM/PEG com adições de 4, 8 e 12 % p/p de PEG; as micrografias são apresentadas com barra de tamanho máximo de 20  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$  e com aumento de 500 X e 3.00 KX, respectivamente.

As micrografias das Figuras 10-a e 10-b apresentam morfologia do PEUAMM puro sem o processo de moagem, conforme recebido do fabricante. Pelas imagens é possível observar que o PEUAMM puro apresenta partículas porosas, morfologia granular e com formato arredondado (Figura 10-a) e que alguns grânulos estão conectados entre si por estruturas fibrilares (Figura 10-b), conforme indicado pelas setas vermelhas. Um resultado similar foi relatado por Kurt S. M. [127] que avaliou a morfologia do PEUAMM por MEV.



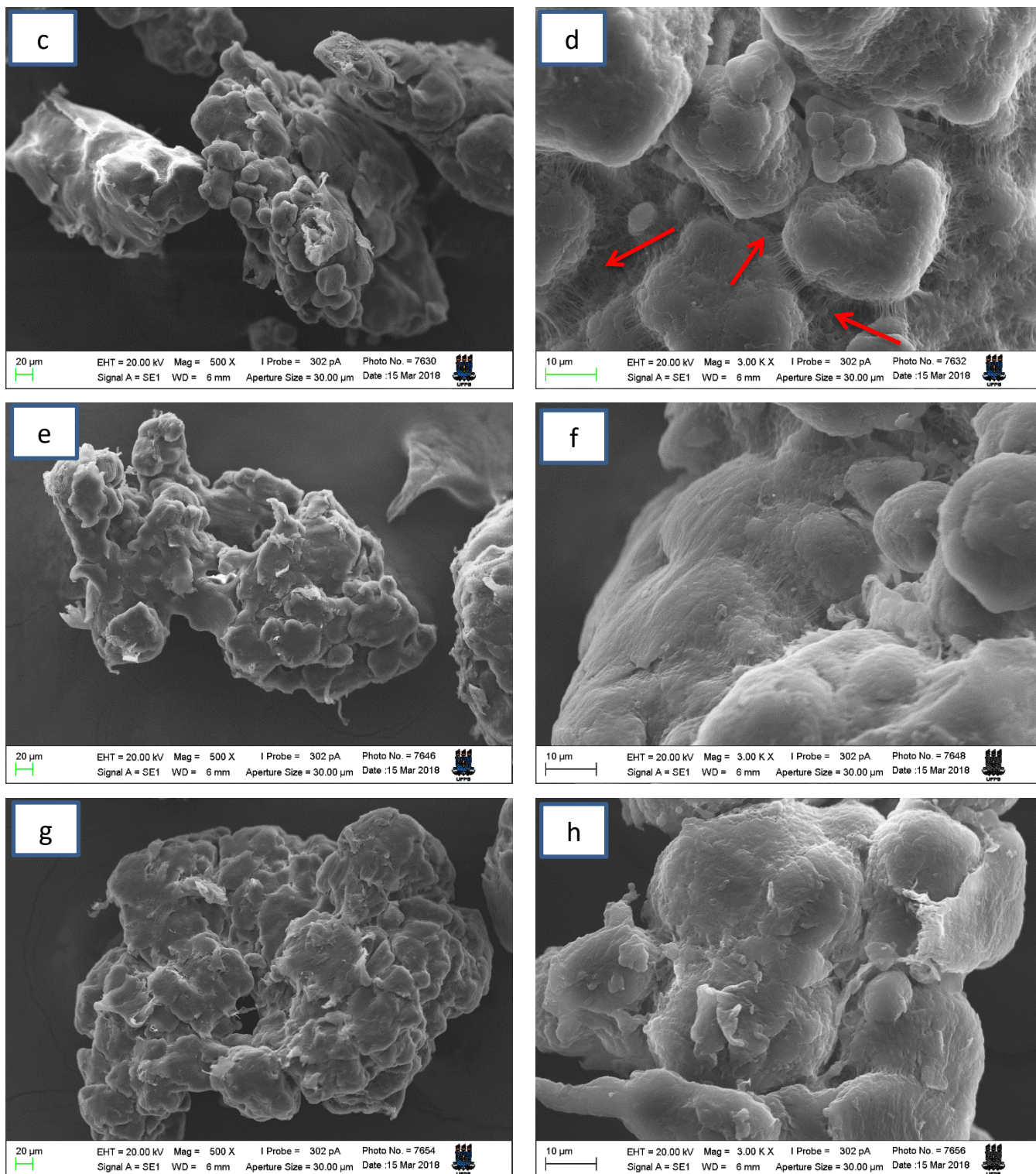
**Figura 10. a) e b) Imagens de MEV do PEUAMM puro sem nenhum processo de moagem.**



As Figuras 11-c a 11-h mostram micrografias das composições de PEUAMM contendo 4, 8 e 12 % (p/p) de PEG, as quais foram misturadas no moinho de alta energia. Pode-se observar nas composições a presença de partículas bem distribuídas de PEG no PEUAMM, indicando que ocorreu a mistura dos pós constituintes, bem como a eficácia da mistura mecânica realizada pelo moinho foi suficiente para distribuir o PEG no PEUAMM.

A adição de uma pequena quantidade de PEG (4 % p/p), Figura 11-c e 11-d, modifica a superfície dos grânulos, sendo ainda observados vazios, conforme mostra as setas vermelhas. Quando se aumenta a quantidade de PEG (8 % e 12 % p/p), Figura 11-e a 11-h, verifica-se que o PEG além de cobrir a superfície dos grânulos também entra nos poros entre os grânulos pequenos, recobrendo as fibrilas de PEUAMM que os conectam entre si, conforme observado nas Figuras 11-c-d. Portanto, no moinho de alta energia o PEG envolveu intensamente os grânulos do PEUAMM, de modo que as fibrilas se tornaram quase imperceptíveis (Figura 11-f-h).

**Figura 11. Imagens de MEV das amostras moídas no moinho de alta energia: c) e d) PEUAMM com 4 % de PEG; e) e f) PEUAMM com 8 % de PEG; g) e h) PEUAMM com 12 % de PEG.**



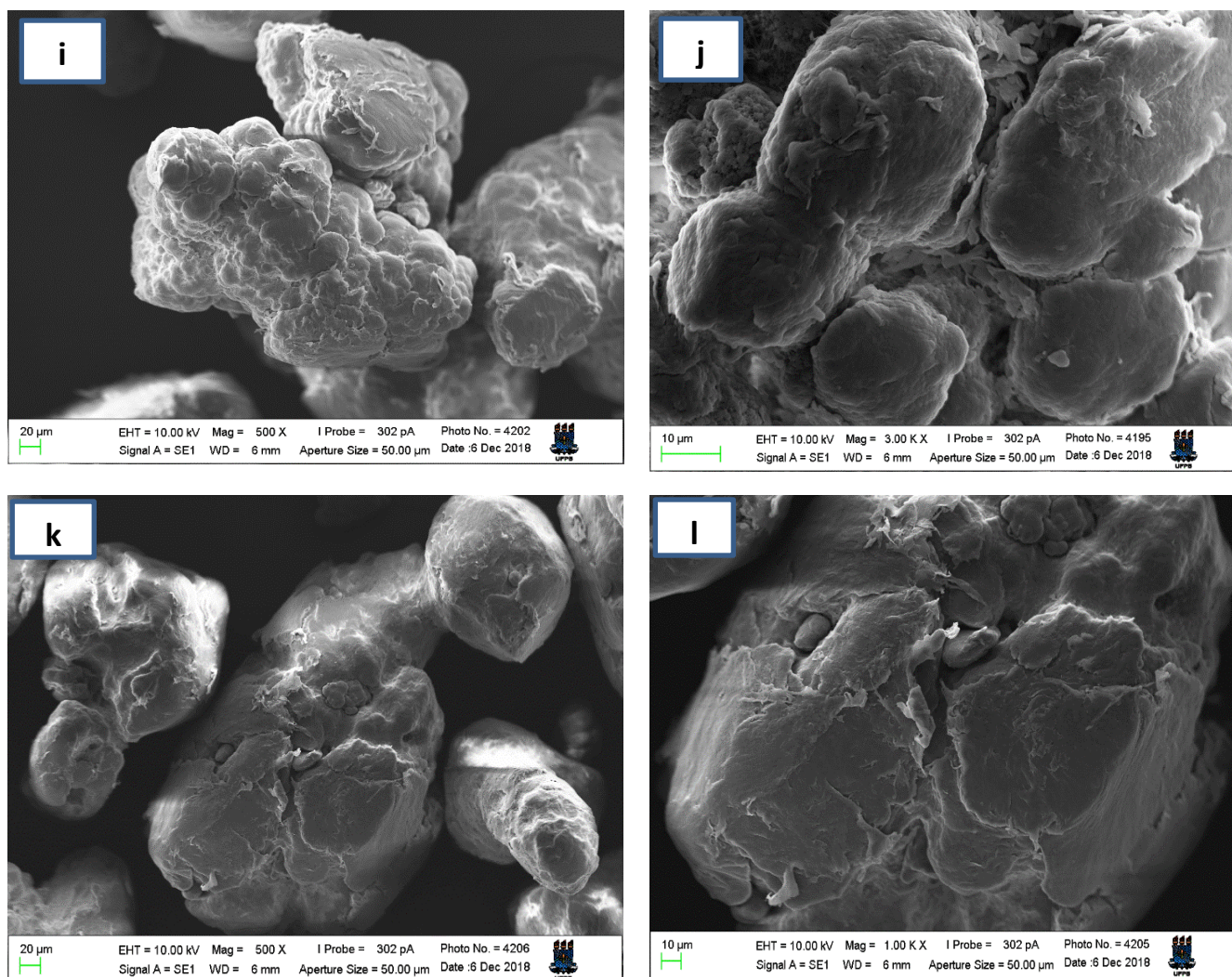
As Figuras 12-i a 12-l mostram as micrografias das composições de PEUAMM/12%PEG/24h e PEUAMM/12%PEG/48h, respectivamente. Os pós dessas amostras foram misturados em um moinho de jarros. Ao se comparar essas micrografias com



as obtidas para composição de PEUAMM/12%PEG obtida pelo moinho de alta energia (Figura 11-g-h) pode-se sugerir que o moinho de jarros promoveu maior compactação, de modo que não se observa os grânulos pequenos presentes no PEUAMM puro (Figura 10-b), e homogeneidade entre os polímeros, principalmente quando o processo ocorreu por 48h (Figura 12-l).

Nas Figuras 12-j-l se observa que as duas fases poliméricas estão bem misturadas, principalmente a composição de PEUAMM/12%PEG/48h. Já na composição PEUAMM/12%PEG/24h, os grânulos do PEUAMM se mantiveram envoltos pelo PEG. Em ambas as composições, com os pós misturados no moinho de jarros, é possível observar maior homogeneidade entre os dois polímeros sugerindo que o PEG atuou como lubrificante para o PEUAMM em acordo com Waiht et al. [120].

**Figura 12.** Imagens de MEV das amostras moídas no moinho de jarros: i) e j) PEUAMM com 12 % de PEG moído com tempo de 24h; k) e l) PEUAMM com 12 % de PEG moído com tempo de 48h.



### 6.1.3. Propriedades Mecânicas do PEUAMM/PEG

Os filmes obtidos das amostras de PEUAMM/PEG foram submetidos a ensaios de tração segundo a norma ASTM D-862, conforme descrito em 4.3.4. O módulo de elasticidade, a tensão, a deformação na ruptura e o limite de escoamento das amostras foram estimados a partir das curvas de tensão-deformação e seus valores são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração do PEUAPM puro e das composições.**

<b>Amostra</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_{ruptura}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{ruptura}</math> (%)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>
PEUAMM PURO	681,70 $\pm$ 122,09	6542,96 $\pm$ 1041,91	639,87 $\pm$ 43,88	3917,43 $\pm$ 629,50
PEUAMM/4%PEG	640,97 $\pm$ 39,99	5240,49 $\pm$ 600,17	479,09 $\pm$ 159,04	3301,74 $\pm$ 260,32
PEUAMM/8%PEG	706,44 $\pm$ 170,91	6306,45 $\pm$ 1003,44	610,46 $\pm$ 132,66	4195,59 $\pm$ 751,51
PEUAMM/PEG12%	674,75 $\pm$ 56,46	5686,75 $\pm$ 694,22	628,56 $\pm$ 193,43	3809,57 $\pm$ 145,82
PEUAMM/12%PEG/24h	725,75 $\pm$ 76,32	6720,46 $\pm$ 870,45	703,22 $\pm$ 146,62	4319,40 $\pm$ 439,64
PEUAMM/12%PEG/48h	707,66 $\pm$ 118,69	6492,22 $\pm$ 794,77	621,25 $\pm$ 130,57	4128,30 $\pm$ 272,94

**Fonte: Do Autor**

De acordo com a Tabela 7, observa-se que praticamente não houve alteração no módulo de elasticidade com a adição do PEG, exceto a composição PEUAMM/12%PEG/24h que apresentou um pequeno aumento em relação ao PEUAMM puro.

É bem conhecido que o módulo de elasticidade de polímeros é particularmente sensível a alterações no grau de cristalinidade do que qualquer outra propriedade. A correlação entre o módulo e a cristalinidade tem sido apontada por alguns pesquisadores [128,129].

Os módulos das composições de PEUAMM/4%PEG, PEUAMM/8%PEG praticamente não foram alterados em comparação com o PEUAMM puro. Por outro lado, os módulos das composições PEUAMM/12%PEG/24h e PEUAMM/12%PEG/48h apresentaram um pequeno aumento com respeito ao PEUAMM, provavelmente devido a estas composições apresentarem maior grau de cristalinidade. Portanto o moinho de jarros foi mais efetivo para efetuar a mistura das composições do que o moinho de alta energia, uma vez que as amostras de PEUAMM/12%PEG/24h e PEUAMM/12%PEG/48h apresentaram melhores propriedades

mecânicas do que aquelas misturadas no moinho de alta energia. Então de acordo com as propriedades térmicas, acredita-se que o PEG modificou os cristais das composições de PEUAMM/PEG que foram misturadas no moinho de jarros.

A partir das considerações de Xie e Li [130] o PEG permaneceu na região amorfa do PEUAMM/PP, resultando em uma fase amorfa rígida. Portanto, pode-se sugerir que esse pequeno aumento observado para os módulos das amostras PEUAMM/12%PEG/24h e PEUAMM/12%PEG/48h esteja relacionado com a orientação da fase amorfa, devido à aplicação da tensão de tração. Este fator equilibrou e melhorou as propriedades mecânicas das misturas de PEUAMM/PEG. Além disso, a partir das morfologias avaliadas para essas amostras, pode-se observar um sinergismo na interação entre os polímeros. Por exemplo, entre as composições, a de PEUAMM/12%PEG/24h foi a que apresentou maior módulo de elasticidade, de modo que nessa amostra a morfologia granular do PEUAMM foi mantida, porém com os seus grânulos envoltos e aderidos pela presença do PEG. Este fator equilibrou e melhorou as propriedades mecânicas das misturas de PEUAMM/PEG, pois a presença do PEG resultou em uma boa interação entre esses dois polímeros [130].

A tensão de ruptura do PEUAMM puro e das misturas de PEUAMM/PEG nas composições de 4, 8 e 12 % (p/p) é mostrada na Tabela 7. Pode-se observar que a tensão de ruptura e a deformação de ruptura dessas amostras praticamente não foram alteradas em relação ao PEUAMM puro. Pode-se sugerir que a concentração de 4 % (p/p) de PEG não foi suficiente, além disso as morfologias das composições com 8 e 12 % (p/p) se mostraram sem a definição da fase de PEUAMM. Isto se deve possivelmente, ao cisalhamento mais intenso sofrido pelas amostras no moinho de alta energia. A composição PEUAMM/12%PEG/24h foi a que apresentou pequenos aumentos na tensão e na deformação de ruptura, certamente as suas características morfológicas tiveram um efeito positivo nesse comportamento. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrada na Figura 12a pode se observar que para as composições preparadas no moinho de jarros, a mistura entre o PEUAMM e o PEG foi mais homogênea colaborando para que essas composições não apresentassem redução nas propriedades mecânicas em relação ao PEUAMM.

No geral, a tensão de ruptura das composições de PEUAMM/PEG é menor do que no PEUAMM puro. A tensão e deformação dessas amostras foram reduzidas com o aumento da concentração de PEG. O PEUAMM possui excelentes propriedades mecânicas devido aos emaranhamentos da longa cadeia molecular. Apenas foram observados ligeiros aumentos nos

valores de tensão e deformação do PEUAMM/12%PEG/24h, indicado uma boa interação entre o PEG e o PEUAMM.

Em relação, a deformação, é perceptível que a incorporação do PEG comprometeu o alongamento na ruptura do PEUAMM. Isto é explicável, pois durante o processo de alongamento, as cadeias moleculares de PEUAMM se deslocam umas sob as outras até se romperem. Embora o PEG possa desemaranhar os segmentos de cadeia torcida do PEUAMM, os defeitos que ele causa ocasionam quebras mais rápidas.

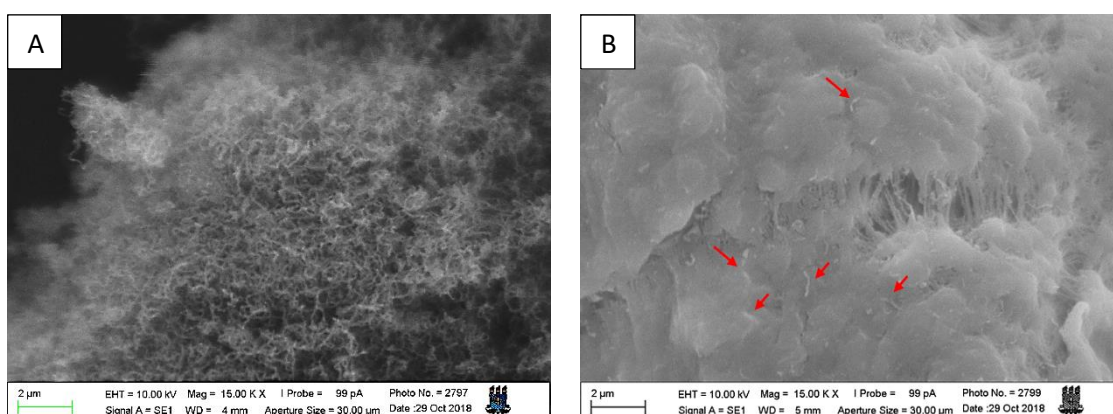
Portanto, dentre as composições de PEUAMM/PEG, a escolhida para a produção dos nanocompósitos foi a PEUAMM/12%PEG/24h por suas propriedades mecânicas terem sido equivalentes a do PPEUAM puro. Em termos de análises térmicas, essa composição apresentou melhoria de cristalinidade em relação ao PEUAMM puro, como também aumento na temperatura inicial de degradação.

## 6.2. Obtenção dos Nanocompósitos de PEUAMM/PEG/NFC

### 6.2.1. Propriedades Morfológicas dos Nanocompósitos

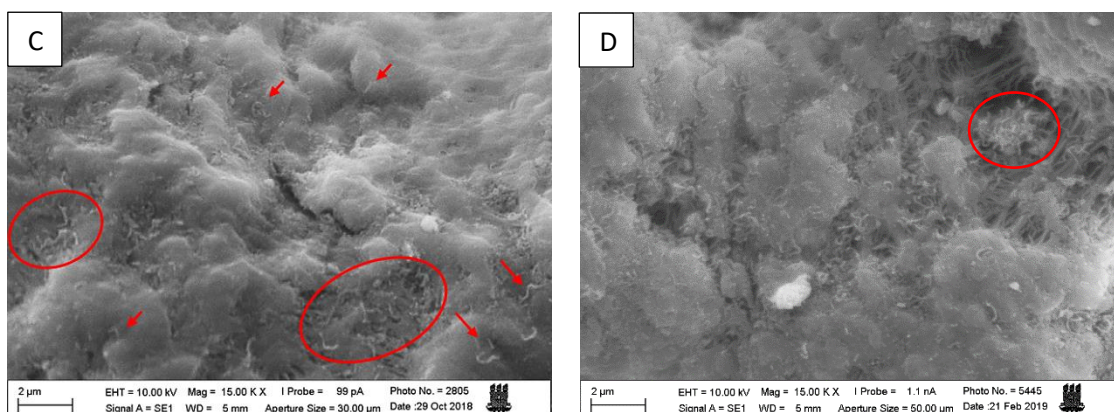
A Figura 13 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras de carbono (NFC) e dos nanocompósitos poliméricos PEUAMM/PEG/NFC com adições de 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC com barra de tamanho de 2  $\mu\text{m}$  e com aumento de 15.00 KX.

**Figura 13 a-b. Imagens de MEV: a) NFC pura; b) PEUAMM/12PEG/0,5NFC/24.**





**Figura 13 c-d. Imagens de MEV: c) PEUAMM/12PEG/1,0NFC/24 e d) PEUAMM/12PEG/1,5NFC/24.**



Pelas imagens (Fig. 13-a) é possível verificar que a NFC pura apresenta uma morfologia regular com fibras emaranhadas em forma de filamentos torcidos.

As Figuras 13-b a 13-d correspondem aos nanocompósitos PEUAMM/12%PEG/NFC com 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC, respectivamente. Todos os nanocompósitos apresentam morfologia com a deposição dos filamentos de NFC em alguns pontos da superfície da matriz polimérica de PEUAMM/12%PEG/24h destacados em vermelho nas micrografias.

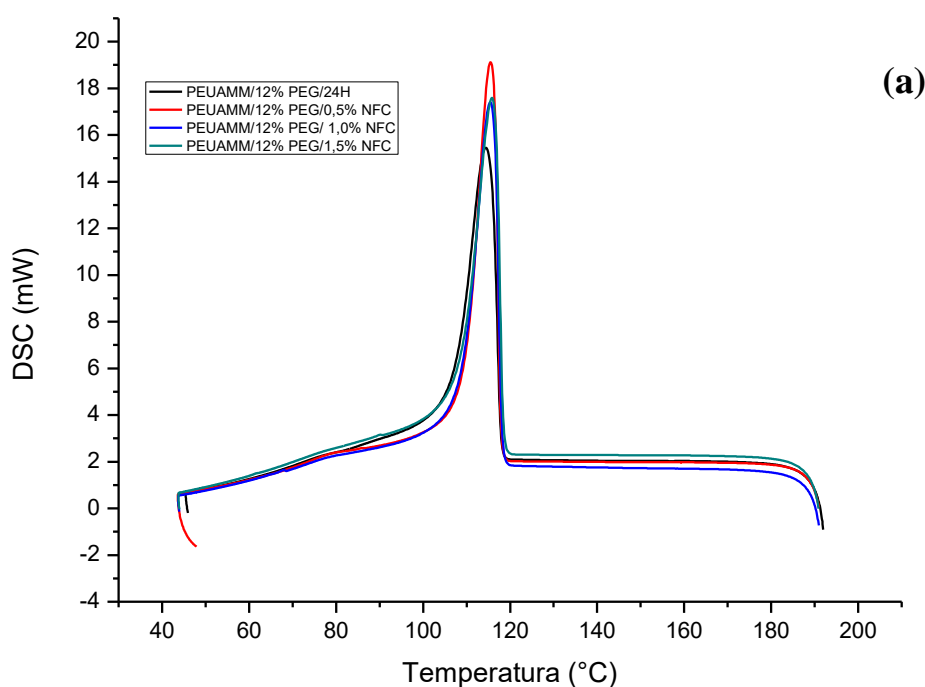
Analisando a micrografia do nanocompósito de PEUAMM/12%PEG/0,5%NFC/24h (Fig. 13-b) verifica-se que a incorporação de 0,5 % de NFC não modifica muito a morfologia quando comparada com as micrografias dos nanocompósitos com 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC, Fig. 13-c e 13-d, respectivamente. Pode-se perceber, nessas imagens, que há dispersão de NFC na superfície da matriz polimérica e também uma maior deposição entre as fibrilas que unem os grânulos de PEUAMM à medida que se aumenta a quantidade de NFC. Na superfície dos grânulos as NFC se encontram mais separadas e mostram que estão completamente depositadas à matriz polimérica. Já as NFCs presentes nas fibrilas de PEUAMM estão mais aglomeradas e fracamente depositadas à matriz, conforme mostrado pelo círculo em vermelho nas micrografias.

### 6.2.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24H

Os nanocompósitos produzidos a partir da composição de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h com nanofibras de carbono (NFC) foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (ATG) para verificação do seu comportamento térmico.

As Figuras 14-a e 14-b apresentam as curvas de cristalização e fusão, respectivamente, como resultados da análise de DSC da composição PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos obtidos a partir das concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC.

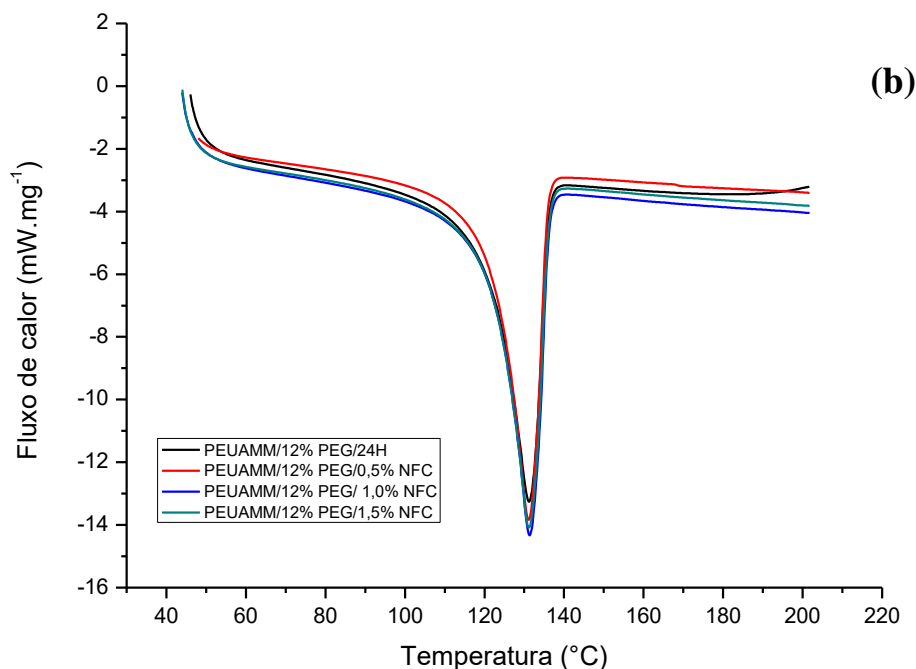
**Figura 14 a. Curvas de cristalização da composição de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de NFC.**



**Fonte: Do Autor.**



**Figura 14 b.** Curvas de fusão da composição de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de NFC.



Fonte: Do Autor.

Os dados retirados das curvas são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Temperatura de Fusão ( $T_m$ ), Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ), Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ ) e Cristalinidade ( $X_c$ ) da composição de PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24H.

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
PEUAMM/12% PEG/24h	114,44	131,23	202,82	60,91
PEUAMM/12%PEG/0,5%NFC/24h	115,46	131,10	164,72	24,58
PEUAMM/12%PEG/1,0%NFC/24h	115,44	131,39	148,94	12,62
PEUAMM/12%PEG/1,5%NFC/24h	115,91	131,10	175,11	32,45

Fonte: Do Autor.

De acordo com as curvas de fusão e cristalização dos nanocompósitos apresentados na Figura 14 é possível verificar que todas as curvas mostram a existência de um único pico, ou seja, a adição da nanofibra de carbono (NFC) não afetou a cristalização do PEUAMM/12%PEG/24h.

De acordo com a Tabela 8 as temperaturas de fusão não alteraram significativamente com a adição dos diferentes percentuais de NFC, quando comparados esses resultados com o obtido para o PEUAMM/12%PEG/24h. Assim como também não houve variação significativa nas temperaturas de cristalização dos nanocompósitos em relação ao material de referência. Suñer et al. [131] investigaram o efeito do óxido de grafeno (GO) como carga, em diferentes concentrações, na matriz polimérica do PEUAMM, e constataram que a temperatura de fusão e de cristalização permaneceram constantes em todas as concentrações de GO, ou seja, o GO não afetou a fusão e cristalização do PEUAMM puro. E com relação ao grau de cristalinidade, o que Suñer et al.[131] observaram foi uma pequena mudança com a adição do GO no grau de cristalinidade de PEUAMM.

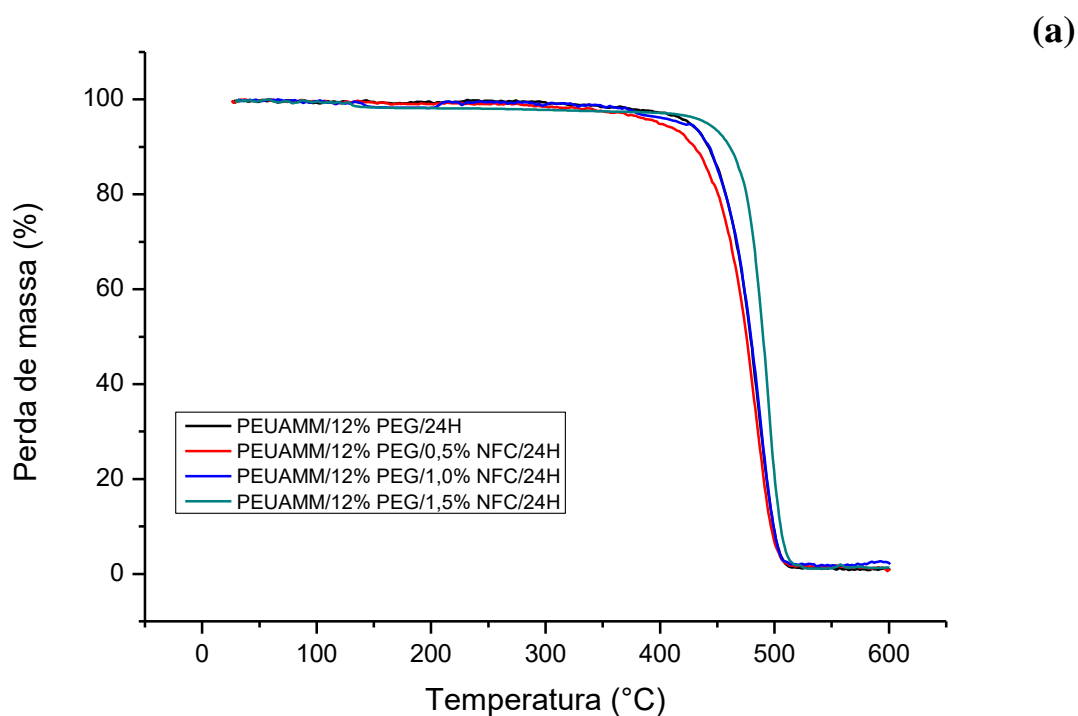
Em trabalhos realizados por Sui et al. [132] e Khasraghi et al. [133], usando blenda de PEUAMM/PEAD, os autores constataram que ao adicionar materiais a base de carbono, como nanofibras de carbono (NFC) e nanotubos de carbono (NTC), respectivamente, ocorreu um aumento na temperatura de cristalização, desse modo, as cargas atuaram como núcleos para a cristalização da matriz polimérica. E esses autores observaram um crescente aumento no grau de cristalinidade dessas blends à medida que aumenta a quantidade de NFC e NTC.

O grau de cristalinidade dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h exibiu uma diminuição em relação à matriz de PEUAMM/12%PEG, com o aumento do percentual da NFC. Quando o valor do grau de cristalinidade do nanocompósito com 0,5 % (p/p) de NFC (24,58 %) foi comparado com o de 1,5 % (32,45 %) se observou um aumento. No entanto, um decréscimo foi observado para o nanocompósito de teor intermediário de 1,0 % (p/p) de NFC (12,62 %). Quando o teor de nanocarga é mais elevado, a nanofibra começa a funcionar com sítios de restrições e evita que segmentos macromoleculares obtenham alinhamento necessário na estrutura do cristal. Um comportamento semelhante a este, também com o uso de nanofibras de carbono, foi relatado por Sui et al. [132] e em outro trabalho, Gupta et al. [134] usou carga híbrida formada por nanotubos de carbono e *nanoplatelets* de grafeno. Trabalhos semelhantes a esse utilizando matrizes de polipropileno com nanofibras de carbono ocorreu o mesmo comportamento no grau de cristalinidade [135,136]. Então esse

efeito é causado devido à redução da mobilidade das cadeias do PEUAMM quando são adicionadas as nanofibras de carbono (NFC), pois elas influenciaram na orientação molecular da estrutura polimérica.

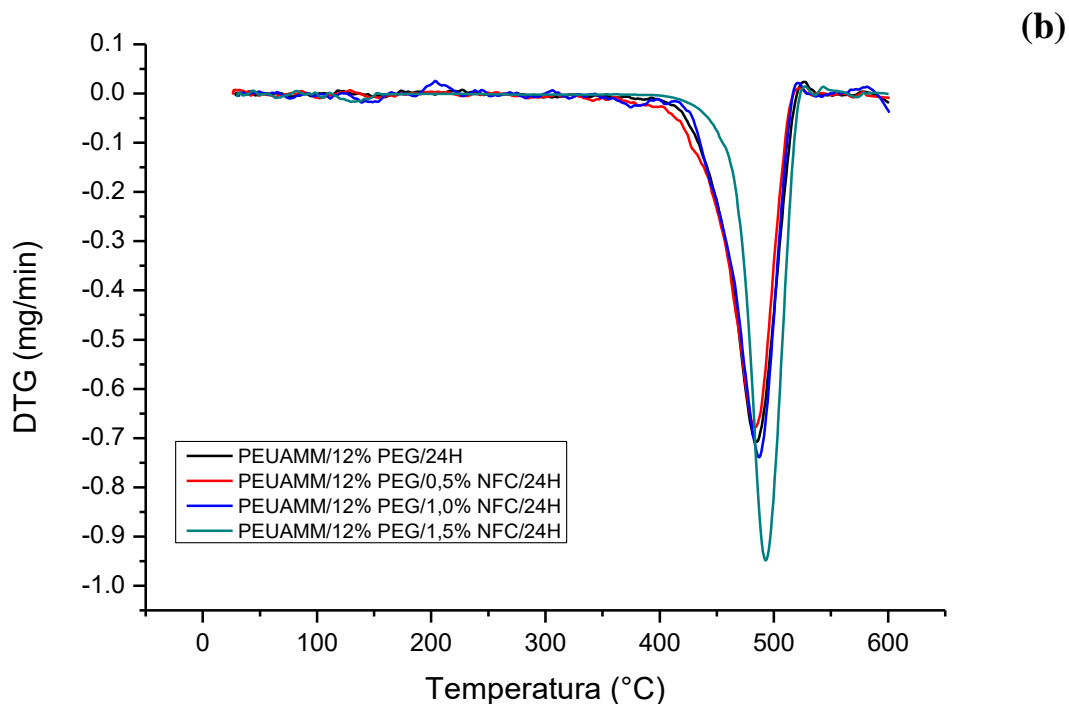
A Análise Termogravimétrica (ATG) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h com 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC, cujas curvas estão mostradas na Figura 15. É possível verificar nas curvas de perda de massa na Figura 15-a que a nanofibra de carbono (NFC), nas concentrações de 1,0 e 1,5%, influencia a matriz de PEUAMM/12%PEG/24h por meio do deslocamento das curvas de ATG e DTG (Fig. 15-a e Fig. 15-b, respectivamente) para direita, ou seja, para temperaturas maiores quando comparadas com a matriz de PEUAMM/12%PEG.

**Figura 15 a. Curvas de ATG do PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.**



**Fonte: Do Autor.**

**Figura 15 b. Curvas de DTG do PEUAMM/12%PEG/24h e dos nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24h.**



**Fonte: Do Autor.**

As curvas de perda de massa (Fig. 15-a) indicam temperaturas importantes deste ensaio, que são a temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ), onde ocorre o início da variação de massa e a temperatura final ( $T_f$ ) que indica o processo responsável pela degradação foi concluído [112]. A Figura 15-b mostra a derivada dos termogramas que indica a temperatura ( $T_{\text{máx}}$ ) em que ocorre a taxa máxima de degradação. Todos esses resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9: Temperatura inicial de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e temperatura em que a taxa de degradação é máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) dos nanocompósitos.**

Amostra	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
PEUAMM/12%PEG/24H	411,54	485,05
PEUAMM/12%PEG/0,5%NFC/24H	408,91	483,66
PEUAMM/12%PEG/1,0%NFC/24H	419,73	487,47
PEUAMM/12%PEG/1,5%NFC/24H	435,97	492,59

**Fonte: Do Autor.**

A temperatura inicial de degradação aumenta aproximadamente 8 °C para 1,0 % (p/p) e 24 °C para 1,5 % (p/p) de percentual de nanofibras de carbono (NFC) nos nanocompósitos, quando comparada com a matriz de PEUAMM/12%PEG/24h, e uma redução de aproximadamente 3 °C quando se utilizou a menor quantidade (0,5 % p/p) de NFC. A estabilidade térmica dos nanocompósitos em que a velocidade de degradação é máxima, também aumenta para os nanocompósitos com 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC. Portanto, a presença da nanofibra de carbono (NFC), que é um material altamente estável, retarda esse processo de degradação, provavelmente devido à organização das cadeias poliméricas.

Portanto, pode-se verificar que a nanofibra de carbono (NFC) influencia a temperatura de degradação da matriz de PEUAMM/12%PEG/24h por meio do deslocamento das curvas dos nanocompósitos (1,0 e 1,5 %) para temperaturas maiores. Este fato sugere que as NFCs estão dispersas no PEUAMM/12%PEG/24h e que sua presença retarda o processo de degradação dessa matriz polimérica. Além da dispersão da NFC, sua concentração também possui um importante papel nas propriedades térmicas dos nanocompósitos em acordo com [137] ao avaliarem nanocompósitos de PEAD/grafite expandido (GE).

### 6.2.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos de PEUAMM/12%PEG/NFC/24H

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram avaliadas no ensaio de tração dos corpos de prova em forma de filmes, onde foi possível avaliar o módulo de elasticidade, a tensão na ruptura, a deformação na ruptura e o limite de escoamento dos mesmos, como mostra a Tabela 10. É possível observar que tais propriedades foram inferiores para os nanocompósitos estudados, os quais tiveram uma tendência de diminuir em relação à matriz polimérica com o aumento da quantidade de NFC nos nanocompósitos.

**Tabela 10. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração dos nanocompósitos.**

<b>Amostra</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_{ruptura}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{ruptura}</math> (%)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>
PEUAMM/12%PEG/24H	725,75 ± 76,32	6720,46 ± 870,45	703,22 ± 146,62	4319,40 ± 439,64
PEUAMM/12%PEG/0,5%NFC/24H	509,42 ± 67,81	4191,73 ± 623,29	577,72 ± 150,42	3154,96 ± 345,64
PEUAMM/12%PEG/1,0%NFC/24H	486,95 ± 54,48	4256,63 ± 500,91	473,41 ± 151,13	3112,20 ± 287,33
PEUAMM/12%PEG/1,5%NFC/24H	437,56 ± 56,23	4274,71 ± 416,74	522,64 ± 227,43	2963,81 ± 121,43

**Fonte: Do Autor.**

De acordo com a Tabela 10, vemos que os valores do módulo de elasticidade apresentados foram menores do que da matriz de PEUAMM12%PEG/24h, assim como os valores do grau de cristalinidade. Pode se observar que quando se adiciona a carga em maior porcentagem (1,5 % p/p) tem-se um decréscimo bastante significativo no módulo de elasticidade quando comparado com PEUAMM12%PEG/24h e com os outros percentuais menores de NFC. Essa diminuição no módulo de elasticidade está associada à redução no grau de cristalinidade dos nanocompósitos produzidos. Esse efeito foi relatado por Sui et al. [132] em que a medida que se aumentava as quantidades de nanofibras de carbono em blendas de PEAD/PEUAMM ocorria um decréscimo no módulo de elasticidade entre os nanocompósitos.

Na Tabela 10 pode se observar também que os valores da tensão de ruptura dos nanocompósitos de PEUAMM12%PEG/NFC/24h com 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p) de NFC apresentaram valores menores do que composto de PEUAMM12%PEG/24h, o qual possui também maior limite de escoamento e é mais rígido. Essa diminuição das propriedades mecânicas da matriz, com a adição das nanocargas, pode estar associada ao fato da dispersão das NFCs não ter sido suficiente para causar melhoria no comportamento mecânico dos nanocompósitos. Isso deixa o material mais frágil diminuindo a sua real deformação plástica, e conseqüentemente, o filme se rompe em uma menor tensão. Esses valores de tensão na ruptura e do módulo de elasticidade são similarmente aos encontrados por Pang et al. [138] e Suñer et al. [139] em seus estudos com PEUAMM e óxido de grafeno (GO). Ambos os estudos mostraram que as propriedades mecânicas alcançaram valores menores com o aumento do percentual da carga. De acordo com Suñer isso acontece quando uma alta concentração de carga é adicionada ao polímero, fazendo com que as amostras fiquem sem nenhuma homogeneidade gerando incapacidade para alcançar ótimas propriedades. Essa falta de homogeneidade da carga na matriz de PEUAMM pode estar relacionada com a morfologia do polímero. As imagens de MEV mostraram que com pequenos percentuais das NFCs, elas se depositam de forma mais bem dispersas nas superfícies dos grânulos do PEUAMM, já quando se aumentou o percentual de nanocarga, esta passa a se depositar nas fibrilas que unem os grânulos do polímero.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo ao estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado, podemos chegar as seguintes conclusões:

As amostras de PEUAMM/PEG foram obtidas, em várias concentrações de PEG, através da sua incorporação ao PEUAMM por moagem de alta energia e por moinho de jarros, e posteriormente os nanocompósitos foram moldados por compressão. A moagem em moinho de jarros se mostrou mais eficiente para a ocorrência entre os dois polímeros.

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostrou que a adição do PEG não alterou significativamente as propriedades térmicas e que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) das composições de PEUAMM/PEG são as mesmas em relação ao PEUAMM puro. Já o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) aumentou com a diminuição da quantidade de PEUAMM indicando que o PEG auxiliou no crescimento dos cristais das misturas. A Análise Termogravimétrica (ATG) mostrou que, com a adição do PEG torna o PEUAMM menos estável termicamente.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) comprovou que houve uma boa distribuição e homogeneidade do PEG no PEUAMM e foi possível observar a presença de grânulos de PEUAMM unidos por fibrilas e também grânulos envoltos pelo PEG.

As propriedades mecânicas de tração mostraram um pequeno aumento nos módulos de elasticidade das composições de PEUAMM/8%PEG, PEUAMM/12%PEG/24h e PEUAMM/12%PEG/48h em comparação as demais composições e ao PEUAMM puro. Dessa forma a composição escolhida para servir de referência na produção dos nanocompósitos foi à de PEUAMM/12%PEG/24h devido as suas propriedades mecânicas não terem sido praticamente alteradas.

Com as morfologias dos nanocompósitos pode-se notar que houve tanto a dispersão das nanofibras de carbono na superfície polimérica como também aglomerados das mesmas nas regiões entre as fibrilas que unem os grânulos de PEUAMM à medida que se aumentou a quantidade de NFC. Na superfície polimérica as nanofibras de carbono estão mais separadas e depositadas à matriz do que entre os seus grânulos.

No estudo das propriedades térmicas dos nanocompósitos observou-se que as temperaturas de fusão e cristalização permaneceram constantes quando comparadas com a composição de referência. Em relação ao grau de cristalinidade desses nanocompósitos, ao se adicionar as NFCs os valores de cristalinidade foram menores do que a matriz de referência. Por outro lado, as análises termogravimétricas mostraram que as NFCs aumentaram a estabilidade térmica do polímero.

Com relação às propriedades mecânicas dos nanocompósitos, verificou-se que houve um decréscimo nessas propriedades quando comparadas com a matriz polimérica, sugerindo que a dispersão da NFC na matriz polimérica não foi suficiente, como também a presença de aglomerados entre os seus grânulos, ambos não colaboraram com melhoramento das suas propriedades mecânicas.

Para se obter ganhos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos é de fundamental importância uma melhor otimização de alguns parâmetros, principalmente no processo de moagem e moldagem para se produzir materiais de boa qualidade, e assim poder investigar realmente a influência das nanocargas na matriz polimérica.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmad, M.; Wahit, M. U.; Kadir, M. R. A.; Dahlan, K. Z. M.; Jawaid M. Thermal and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high-density polyethylene/polyethylene glycol blends. *Journal of Polymer Engineering*, v. 33, n.7, p. 599–614, 2013.
2. Farias, J. X. N.; Sanson, F. K.; Calumby, R. B. R. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAMM): Propriedades e Aplicações. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2007.
3. Harris, J. A study of the mechanical of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). Department of Mechanical Engineering, University of Pittsburgh. Dissertation, 2003.
4. Gabriel, M. C. Estudo do processamento de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e polietilenoglicol (PEG) por moagem de alta energia. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.
5. Muller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M. et al. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. *Nanomaterials*, v. 7, n. 4, p. 74, 2017.
6. Qi, W.; Zhang, X.; Wang, H. Self-assembled polymer nanocomposites for biomedical application. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 35, p. 36–41, 2018.
7. Wang, Q.; Zhou, Z.; Canção de Lixin, H., Wang, L. Efeitos do confinamento nanoscópico na polimerização de etileno por silicato intercalado com catalisador de metaloceno. *Journal Polymer Science. Parte A Polymer Chemical*, v. 42, p. 38-43, 2008.
8. Coelho, C. P. D. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e argilas Esmeclíticas. Dissertação de mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2008.

9. Mittal, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. *Materials and Engineering*, v. 299, n. 8, p. 906-931, 2014.
10. Iijima, S. Helical microtubules os graphitic carbono. *Natures*, v. 354, p. 56-58, 1991.
11. Wood, W. Processing, wear, and mechanical properties of polyethylene composites prepared with pristine and organosilane-treated carbon nanofibers. Dissertation. Washington State University - School of Mechanical and Materials Engineering, 2012.
12. Mohamed, A. Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, p. 243–257, 2019.
13. Wan Y.; Ko, F. K. *Introduction to Nanofiber Materials*, Cambridge University Press, p. 222-226, 2014.
14. Soberaj, M. C.; Rimnac, C. M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, Morpology, and clinical behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 2, n. 5, p. 433–443, 2009.
15. Coutinho, M. B. F.; Melo, L. I.; Santa Maria, C. L. Polietileno: Principas Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: ciência e tecnologia. Instituto de Química (UERJ)*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
16. Wang, A.; Essner, A.; Polineni, V. K.; Stark, C.; Dubleton, J. H. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replecements. *Tribology International*, v. 31, n. 1–3, p. 17–33, 1998.
17. Braskem. Polietileno de Ultra Alta Peso Molecular – UHMW. Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)> Acesso em: 15 de agosto de 2017.
18. Fook, A. C. B. M.; Aparecida, A. H.; Marcelino, A. C. B.; Medeiros, K. M.; Guastaldi A. C. Caracterização da superfície do PEUAMM, após a modificação para aplicação como biomaterial, in *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, n. 1, p. 33-41, 2007.

19. Doak, K. W. – “Ethylene Polymers”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. “Encyclopedia of polymer science in Engineering”, John Wiley & Sons, New York, v. 6, 1996.
20. Patente Brasileira nº PI 9203645-7 A da Polialden Petroquímica S/A.
21. Relatórios e Boletins da Braskem S/A. Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)> Acesso em: 15 de agosto de 2017.
22. Barry, C. M.; Orroth, S. A. Processing of Thermoplastics. In Modern Plastics Handbook, 1ª ed. New York: McGraw-Hill, p. 1-5, 1999.
23. Parasnis, N. C. Compression Molding Simulation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. 1998. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Purdue University Graduate School, Indiana-EUA, 1998.
24. Calumby, R. et al. UHMWPE – Effect of Compression Molding Processing Parameters on Sheet Properties. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, May 2007.
25. Gai, J. -G.; Li, H. -L.; Schrauwen, C.; & Hu, G. -H. Dissipative particle dynamics study on the phase morphologies of the ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene/poly(ethylene glycol) blends. Polymer, v. 50, n.1, p. 336–346, 2009.
26. Kuo, H. -C.; & Jeng, M. -C. The influence of injection molding on tribological characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene under dry sliding. Wear, v. 268, n. 5-6, p. 803–810, 2010.
27. Liu, C. Z.; Wu, J. Q.; Li, J. Q.; Ren, L. Q.; Tong, J.; Arnell, A. D. Tribological behaviours of PA/UHMWPE blend under dry and lubricating condition, Wear, v. 260, p. 109–115, 2006.
28. Unal, H.; Mimaroglu, A. Friction and wear behavior of unfilled engineering thermoplastics, Materials and Design, p. 24, p. 183–187, 2003.

29. Song, J.; Liu, P.; Cremens, M.; Bonutti, P. Effects of machining on tribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under dry reciprocating sliding, *Wear* v. 225–229, p. 716–723, 1999.
30. Rose, R. M.; Goldfarb, H. V.; Ellis, E.; Crugnola, A. M. On the pressure dependence of the wear of ultrahigh molecular weight polyethylene, *Wear*, v. 92, p. 99–111, 1983.
31. Liu, C. Z.; Wu, J. Q.; Li, J. Q.; Ren, L. Q.; Tong, J.; Arnell, A. D. Abrasive wear behavior of particle reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites, *Wear*, v. 225–229, p. 199–204, 1999.
32. Xiong, D. S. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber, *Materials Letters* v. 59, p. 175–179, 2005.
33. Barrett, T. S.; Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W. Effect of roughness, and sliding speed on the wear and friction of UHMWPE. *Wear*, v. 153, p. 331–350, 1992.
34. N. Chand, N.; Dwivedi, U. K.; Sharma, M. K. Development and tribological behaviour of UHMWPE filled epoxy gradient composites, *Wear*, v. 262, p. 184–190, 2007.
35. Batistuzzo, J. A. O., Eto, Y., Itaya, M. Formulário Médico Farmacêutico. Informações Técnicas: Via Farma Polietileno Glicol 4000. São Paulo, 2ª ed., 2006.
36. Han, S., Kim, C., Kwon, D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol. *Polymer*, v. 38, n. 2, p. 317–323, 1997.
37. Huang, L., Nishinari, K. Interaction Between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 496–506, 2001.
38. Craig, D. Q. M. A review of thermal methods used for the analysis of the crystal form, solution thermodynamics and glass transition behaviour of polyethylene glycols. *Thermochimica Acta*, v. 248, p. 189–203, 1995.

39. Gullapalli, R. P.; Mazzitelli, C. L. Polyethylene glycols in oral and parenteral formulations—A critical review. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 496, n. 2, p. 219–239, 2015.
40. Li, J., Kao, J. Synthesis of Polyethylene Glycol (PEG) Derivatives and PEGylated-Peptide Biopolymer Conjugates. *Biomacromolecules*, v. 4, n. 4, p. 1055-1067, 2003.
41. Nance, S. J., Garratty, G. Polyethylene Glycol: A New Potentiator of Red Blood Cell Antigen-Antibody Reactions. *Brief Scientific Reports*, v. 87, n 5, p. 633-635, 1986.
42. Spietelun, A., Pilarczyk, M., Kloskowski, A., Namiesnik, J. Polyethylene glycol-coated solid-phase microextraction fibres for the extraction of polar analytes-A review. *Talanta*, v. 87, p. 1-7, 2011.
43. Santos, L. C., Schimitt, C. C., Poli, A. L., Neumann, M. G. Photo-Fenton Degradation of Poly(ethylenoglycol). *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 22, n. 3, p. 540-545, 2011.
44. Delahaye, N., Duclos, R., & Saiter, J. Characterization of PEG6000 phase transitions. *International Journal of Pharmaceutics*, v.157, n. 1, p. 27–34, 1997.
45. Yang, L. Nanotechnology – Enhanced Orthopedic Materials: Fabrications, Applications and Future Trends. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, n. 102, p. 97, 2015.
46. Shenderova, O. A.; Zhirnov, V. V.; Brenner, D. W. Carbon nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, n. 27, p. 227–356, 2002.
47. Hu, Y. H.; Shenderova, O. A.; Hu, Z.; Padgett, C. W.; Brenner, D. W. Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*, v. 69, p. 1847–95, 2006.
48. Yang, L.; Zhang, L.; Webster, T. J. Carbon nanostructures for orthopedic medical applications. *Nanomedicine*, v.6, n. 7, p.1231–44, 2011.
49. Zarbin, A. J.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?. *Quimica Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

50. Gates, B. D., Xu, Q., Stewart, M., Ryan, D., Willson, C. G., & Whitesides, G. M. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chemical Reviews*, v. 105, n. 4, p. 1171–1196, 2005.
51. Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., Faupel, F. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 170, p. 2–27, 2012.
52. Wu, Y.; Yu, T.; Shen, J. Z. Two-dimensional carbon nanostructures: fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 7, p. 10, 2010.
53. Yang, L. Nanotechnology-Enhanced Orthopedic Materials: Fabrications, Applications and Future Trends. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, n. 102, p. 1-24, 2015.
54. Bhuyan, M. S. A.; Uddin, M. N.; Islam, M. M.; Bipasha, F.A.; Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, v. 6, n. 2, p. 65-83, 2016.
55. Lim, J. Y., Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S. Recent trends in synthesis of graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018.
56. Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L. Templated self-assembly of block copolymers: top-down helps bottom-up. *Adv Mater* 2006; 18:2505–21.
57. Hiremath, N., Bhat, G. High-performance carbon nanofibers and nanotubes. *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, p. 79–109, 2017.
58. Vajtai R. Springer handbook of nanomaterials. Springer Science & Business Media, 2013.
59. Tibbetts, G. G, et al. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 7, p. 1709-1718, 2007.
60. Thakur, A., Manna, A., Samir, S. Direct growth of coiled carbon nanofibers without nanocatalyst. *Diamond & Related Materials*. DIAMAT 6820, 2017.

61. Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodriguez, N. M. Hydrogen storage in graphite nanofibers, *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 102, n. 22, p. 4253-4256, 1998.
62. Chambers, A., Nemes, T., Rodriguez, N. M., Baker, R. T. K. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles . 1 . Comparison with Other Support Media, *Journal of Physical Chemistry. B* v. 102, p. 5168–5177, 2018.
63. Weisenberger, M., Martin-Gullon, I., Vera-Agullo, J., Varela-Rizo, H., C. Merino, C., Andrews, R., Qian, D., Rantell, T. The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon N. Y.*, v. 47, p. 2211–2218, 2009.
64. Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Fukai, Y., Oshida, K., Terrones, M., Yanagisawa, T., Higaki, S., Dresselhaus, M. S. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 1267–1269, 2002.
65. Lorán, J. A. J. Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos. Universidad Autónoma Metropolitana División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Dissertação de mestrado, Cidade do México, 2004.
66. Mohamed, A. Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, p. 243–257, 2019.
67. Wan, Y.; Ko, F. K. *Introduction to Nanofiber Materials*, Cambridge University Press, p. 222-226, 2014.
68. Mohamed, A.; Yousef, S.; Ali Abdelnaby, M.; Osman, T. A.; Hamawandi, B.; Toprak, M. S., et al., Photocatalytic degradation of organic dyes and enhanced mechanical properties of PAN/CNTs composite nanofibers. *Separation Purification Technology*, v. 182, p. 219 – 223, 2017.
69. Li, B.; Wood. W.; Baker, L.; Sui, G.; Leer, C.; Zhong, W-H. Effectual dispersion of carbon nanofibers in polyetherimide composites and their mechanical and tribological properties. *Polymer Engineering Science*, v. 50, n. 10, p. 1914-1922, 2010.

70. Park, C.; Rodriguez, N. M.; Baker, R. T. K. "Carbon deposition on Iron-Nickel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures". *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 212-227, 1997.
71. Khurshed, A. S.; Bilal, A. T. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 41, p. 67–82, 2016.
72. Kumar, M., Ando, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 2010.
73. De Jong, K. P.; Geus, J. W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, *Catalysis Reviews*, v. 42, n. 4, p. 481-510, 2000.
74. Terrones, H.; Hayashi, T.; Muñoz-Navia, M.; Terrones, M.; Kim, Y. A.; Grobert, N.; et al., Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres. *Chemical Physics Letters*, v. 343, n. 3, p. 241-250, 2001.
75. Ge, M.; Sattler, K. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, v. 220, n. 3, p.192-196, 1994.
76. Rozemarie, M. L.; Andrei, B.; Liliana, H.; Cramariuc, R.; Cramariuc, O. Electrospun based polyaniline sensors - a review, *IOP Conference Series: Materials Science Engineering*, v. 209, n. 1, p. 012063, 2017.
77. Kumar, S., Sarita, Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., Kim, K-H. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications. *Progress in Polymer Science*, v. 80, p. 1–38, 2018.
78. Behrens, S. Magnetic Nanocomposites. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 39, p. 89–96, 2016.
79. Akpan, E. I., Shen, X., Wetzal, B., Friedrch, K. Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, p. 47-83, 2019.



80. Safdari, M., Al-Haik, M. S. A Review on Polymeric Nanocomposites: Effect of Hybridization and Synergy on Electrical Properties. *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, p. 113-146, 2018.
81. Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite. *Science*, v. 265, p. 5176, p. 1212-14, 1994.
82. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, v. 8, n. 5, p. 1179-84, 1993.
83. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim, N. H., Bose, S., Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 11, p. 1350-1375, 2010.
84. Moniruzzaman, M., Winey, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, v. 39, n. 16, p. 5194-205, 2006.
85. Mutiso, R. M., Winey, K. I. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. *Progress in Polymer Science*, p. 40, p. 63-84, 2015.
86. Koo, J. H. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*. McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, p. 9-48, 2006.
87. Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F. *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.
88. Gao, F. *Advances in polymer Nanocomposites: Types and Applications*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, p. 179-209, 2012.
89. Ceraulo, M., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M. C., Scaffaro, R. Prediction of the morphology of polymer-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 41, p. 149-156, 2015.

89. Costa, F. R.; Saphiannikova, M.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Layered double hydroxide based polymer nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, v. 210, p. 101 – 168, 2008.
90. Lim, S. - H. Nylon-based polymer nanocomposites. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, p. 238-268, 2012.
91. Olad, A. Polymer/Clay Nanocomposites. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, p. 113-138, 2011.
92. Mittal, V. Nanocomposites with engineering polymers: A review. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, p. 15-29, 2015.
93. Alexandre, M., Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000.
94. Asadi, A., Kalaitzidou, K. Process-Structure-Properties Relationship in Polymer Nanocomposites. *Experimental Characterization, Predictive Mechanical and Thermal Modeling of Nanostructures and Their Polymer Composites*, p. 26-84, 2018.
95. Karak, N. Vegetable oil-based polymer nanocomposites. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* p. 271-309, 2012.
96. Sundarram, S., Kim, Y. -H., Li, W. Preparation and characterization of Poly (ether imide) nanocomposites and nanocomposites foams. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, p. 61-85, 2015.
97. Barrena, M. I., Salazar, J. M. G., Soria, A., Cañas, R. Improved of the wear resistance of carbono nanofiber/epoxy nanocomposite by a surfasse fuctionalization of the reinforcement. *Applied Surface Science*, v. 289, p. 124– 128, 2014.
98. Nayak, L., Khastgir, D., Chaki, T.K.. Influence of Carbon Nanofibers Reinforcement on Thermal and Electrical Behavior of Polysulfone Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, v. 52, p. 11, p. 2424–2434, 2012.

99. Al-Saleh, M. H., Gelves, G. A., Sundararaj, U. Carbon nanofiber/polyethylene nanocomposite behavior, microstructure and electrical properties. *Materials and Design*, v. 52, p. 128–133, 2013.
100. Tibbetts, G. G., Finegan, I. C., Kwag, C. Mechanical and electrical properties of vaporgrown carbon fiber thermoplastic composites. *Molecular Crystals Liquid Crystals*, v. 387, p. 353–7, 2002.
101. Wood, W. J., Maguire, R. G., Zhong, W. H. Improved wear and mechanical properties of UHMWPE-carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process. *Composites: Part B*, v. 42, p. 584–591, 2011.
102. He, S., He, H., Li, Y., Wang, D. Effects of maleic anhydride grafted polyethylene on rheological, thermal, and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene/poly(ethylene glycol) blends. *Journal Applied Polymer Science*, v. 132, p. 42701, 2015.
103. De Focattis, D. S. A. Tooling for near net-shape compression moulding of polymer specimens. *Polymer Testing*, v. 31, p. 550–556, 2012.
104. Xie, M. J.; Li, H. L. Mechanical Properties of an Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Polypropylene Blend Containing Poly(ethylene glycol) Additives. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 3480, 2007.
105. Lima, C. A. S. et al. Caracterização do PEUAMM e blendas de PEAD e PEUAMM processado via moagem de alta energia. In *anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Paraná, 2009.
106. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1 – 184, 2001.
107. Pinto, G. B. Análise do Tempo da Moagem de Alta energia no Tamanho do Cristalito e Microdeformação da Rede Cristalina WC-Co. Dissertação. Universidade federal do Rio Grande do Norte, 2012.

108. Abdullah, N., Tajuddin, M. H., Yusof, N. Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Dye and Pigment Removal. *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, p. 305-329, 2018.
109. Braskem, S. Polietileno de ultra alto peso molecular UTEC. P. 1, 2007.
110. Ribeiro, M. J. P. M.; Arantes, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 7- 11, 2001.
111. Callister, J. W. D.; Rethwisch, D. G. “Materials Science and Engineering – An Introduction”. 9ª ed. 990p. John Wiley & Sons, Inc. 2014.
112. Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Editora E-papers. 2001.
113. Machado, M. L. C.; Pereira, N. C.; Miranda, L. F.; Terence, M. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/Pó de Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.
114. Diop, M. F., Bughardt, W. R., Torkelson, J. M. Well-mixed blends of HDPE and ultra high molecular weight polyethylene major improvenients in impact strength achived via solid-state shear pilverization. *Polymer*, v. 55, p. 4948, 2014.
115. Sui, G.; Zhong, W. H.; Ren, X.; Wang, X. Q.; Yang, X. P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/Carbon nanofibers. *Materials Chemistry Physics*, v. 115, p. 404-4012, 2009.
116. Canevarolo Jr, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, p. 430, 2004.
117. Zhou, X. M. Preparation and Characterization of PEG/MDI/PVA Copolymer as Solid Phase Change Heat Storage Material. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 2041-2045, 2009.
118. Jiang, L. X.; Fan, Y. Effect of the compatibilizer on the Compatibilizer on the morphology cally cured PP/PEG/Epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, n. 3, p. 2423-2429, 2009.

119. Jiang, X. et al. Preparation and Properties of Dynamically Cured PP/MAH-g-EVA/Epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 3, p. 1986-1993, 2009.
120. Wahit, M. U.; Ahmad, M.; Kadir, M. R. A.; Dahlan, K. Z. M.; Jawaid, M. Thermal and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene/high-density polyethylene/polyethylene glycol blends. *Journal of Polymer Engineering*, v. 33, n. 7, p. 599-614, 2013.
121. Chieng, B. W. et al. Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 190, n. 6, p. 456-4580, 2013.
122. Whitehouse, C.; Lu, X. H.; Gao, P.; Chai, C. K. The viscosity reducing effects of very low concentrations of a thermotropic copolyester in a matrix of HDPE. *Polymer Engineering and Science*, v. 37, n. 12, p. 1944-1958, 1997.
123. Vallin, R. M. Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2007.
124. Canevarolo Jr, S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, Artliber Editora, São Paulo, 2002.
125. Ong, H. R., Rahman Khan, M. M., Ramli, R., & Yunus, R. M. Effect of CuO Nanoparticle on Mechanical and Thermal Properties of Palm Oil Based Alkyd/Epoxy Resin Blend. *Procedia Chemistry*, v. 16, p. 623–631, 2015.
126. Canevarolo Jr, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora, São Paulo, 2007.
127. Kurtz, S. M. The UHMWPE Handbook: Ultra-high Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. Elsevier Academic Press, New York, 2004.
128. Kurtz S. M.; Muratoglu, O. K.; Evans, M.; Edidin A. A. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty.. *Biomaterials*, v. 20, n. 18, p. 1659–1688, 1999.
129. Peacock, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications. Marcel Dekker Inc, p. 69, New York, 2000.

130. Xie, M.; Li H. Mechanical properties of an ultrahigh-molecular-weight polyethylene/polypropylene blend containing poly (ethylene glycol) additives. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, p. 3148-3153, 2008.
131. S. Suñer; R. Joffe; J.L. Tipper; N. Emami. Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterization. *Composites Part B*, v. 78, p. 185-191, 2015.
132. Sui G., Zhong W. H., Ren X., Wang X.Q., Yang X. P.. “Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/ carbon nanofibers.” *Materials Chemistry and Physics*. v. 115. p. 404 – 412, 2009.
133. Khasraghi S. S., Rezaei M.. “Preparation and Characterization of UHMWPE/ HDPE/ MWCNT melt- blended nanocomposites”. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 28, p. 305 - 326, 2015.
134. Gupta, T. K., Choosri, M., Varadarajan, K. M., & Kumar, S. (2018). Self-sensing and mechanical performance of CNT/GNP/UHMWPE biocompatible nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 11, p. 7939-7952, 2018.
135. Sui G., Zhong W. Z., Fuqua M. A. “ Crystalline Structure and Properties of Carbon Nanofiber Composites Prepared by Melt Extrusion.” *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 208, p. 1928-1936, 2007.
136. Lozano K., Barrera E. V.. “Nanofiber – Reinforced Thermoplastic Composites. I. Thermoanalytical and Mechanical Analyses”. *Journal of Applied Polymer Science*. v.79, p. 125-133, 2001.
137. Li, Y. C.; Chen, G. H. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. *Journal of Polymer Science*, v. 47, p. 882-888, 2007.
138. Wenchao, P.; Zifeng, N.; Guomei, C.; Guodong, H.; Huadong, H.; Yongwu, Z. *RSC Advances*, v. 5, p. 63063-63072, 2015.

139. Suñer, S.; Joffe, R.; Tipper, J. L.; Emami, N. Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterization. *Composites Part B*, v. 78, p. 185-191, 2015.